

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

Propiedades físicas y dopado de nanoestructuras de óxido de galio

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Iñaki López García

Directores

Emilio Nogales Díaz
María Bianchi Méndez Martín

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



Propiedades físicas y dopado de nanoestructuras de óxido de galio

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR CON MENCIÓN EUROPEA POR**

Iñaki López García

Bajo la dirección de los profesores

Dr. Emilio Nogales Díaz

Dra. María Bianchi Méndez Martín

Madrid, 2014

A mi madre y en memoria de mi abuela.

*Ed elli a me: "Ritorna a tua scienza,
che vuol, quanto la cosa è piú perfetta,
piú senta il bene, e cosí la doglienza"*

*La divina commedia, Inferno,
canto VI, vv. 106-108, Dante Alighieri*

*I thank whatever gods may be
for my unconquerable soul.*

Invictus, W. E. Henley

AGRADECIMIENTOS

Como ya expresó W. Churchill: “Este no es el fin, ni el principio del fin, pero puede ser el fin del principio”, este trabajo de tesis marca un nuevo punto en mi vida. Por ese motivo, me gustaría en este par de páginas agradecer a todas las personas (nombradas o no), que durante estos años, han influido de una manera u otra en mi vida laboral y personal.

En primer lugar, dar las gracias a mis dos directores de tesis, Emilio Nogales y Bianchi Méndez. A ellos les quiero agradecer la oportunidad que, en su momento, me brindaron para poder embarcarme en esta aventura que ha durado desde el final de la licenciatura. Gracias por no sólo haberme dado la posibilidad de realizarla, sino también, por la libertad de desarrollar mi líneas “alternativas” de investigación, vuestra paciencia y horas de trabajo dedicadas a que esta tesis saliera adelante. Me habéis prestado todo vuestro apoyo, todas vuestras enseñanzas y toda vuestra dedicación, gracias a vosotros el viaje ha sido estupendo.

Esta tesis doctoral se ha financiado gracias al apoyo del Ministerio de Educación y Ciencia mediante el proyecto de investigación MAT2009-07882, la beca FPI BES-2010-031856 y la beca EEBB-I-13-05954.

Agradezco al Prof. Javier Piqueras acogerme en su grupo de investigación de *Física de Nanomateriales Electrónicos* y concederme la beca que he disfrutado durante el periodo de realización de mi tesis de doctorado. Gracias a todos los integrantes del grupo (profesores, doctores y becarios) que han estado conmigo durante estos años, por compartir vuestros conocimientos y calor, haciéndome sentir orgulloso y afortunado de formar parte del grupo. Gracias a Pedro Hidalgo por ayudarnos y facilitarnos las cosas en el laboratorio, e idear el sistema de emisión de campo (entre otras muchas cosas) que sirvió para uno de mis primeros éxitos. Gracias, en particular, a Teresa y Cristian por su amistad y buenos momentos compartidos durante estos años.

Esta tesis tampoco habría podido realizarse sin la colaboración y ayuda de los técnicos del Departamento de Física de Materiales. En particular, a Carlos Romero le agradezco todos sus conocimientos en electrónica y su pericia en el laboratorio, además de su compañía y amistad, que me ha aportado muy buenos momentos de diversión en el laboratorio y fuera de él. Gracias.

Un pezzettino di questa tesi è stato anche realizzata nel gruppo *PHoS* (*PHysics of defects in Semiconductors*) Laboratory, sotto la direzione della Prof.ssa Anna Cavallini. Grazie mille per la opportunità data a me per fare la mia ricerca nel vostro gruppo durante 3 mesi. Anche voglio dare grazie al sig. Antonio Castaldini per condividere la sua scienza e sapienza con me. Ai miei colleghi e amici lasciati nell'Italia, India e Serbia, grazie a tutti voi è stato un bellissimo e indimenticabile soggiorno. Grazie. Thanks.

Anche me piacerebbe ringraziare l'aiuto dei dottori Luca Gregoratti e Matteo Amati per fare le misure XPS durante i nostri soggiorni alla Elettra Sincrotrone di Trieste (Italia).

I also thank to Katharina Lorenz and other researchers from the IST/ITN, Instituto Superior Técnico de Lisboa (Portugal), where was carried out the ion implantation of the samples studied in this thesis.

Gracias, también, a José Ángel García quién ha realizado las medidas de PL de las muestras de Ga_2O_3 implantadas con Gd que se presentan en esta tesis.

También debo dar gracias a Andrea Peché y Julio Ramírez del Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de la UCM, sus lecciones de química y las medidas de TEM, necesarias ambas cosas para el desarrollo de parte de esta tesis.

Gracias a Belén, Beatriz, José Luis, Yago y Alejandro, por acogerme y acompañarme durante estos últimos años, a base de “cafés, cines o lo que sea”. Aunque el tiempo nos lleve a cada uno por un camino distinto, espero poder devolveros todo lo bueno que habéis hecho por mí en este tiempo.

Finalmente, a la parte más importante de mi vida: mi madre y, aunque ya no estén físicamente conmigo, mis abuelos.

A mi abuela, M^a Eugenia, le agradezco su sacrificio, y la compañía y cariño dados hasta sus últimos días. A mi madre, M^a Eugenia, le agradezco todo su cariño, apoyo, lucha y sacrificio para que pudiese llegar hasta aquí. Las dos habéis sido el ejemplo que me ha permitido afrontar muchos retos y zancadillas que me ha puesto la vida, por ese motivo deciros GRACIAS es quedarse corto. Por supuesto, a vosotras dos más que a nadie, va dedicada esta tesis.

Índice

<i>Resumen.....</i>	5
<i>Abstract.....</i>	8
<i>Capítulo 1. Introducción.....</i>	11
1.1. Óxidos conductores transparentes (TCO). Propiedades y aplicaciones.....	12
1.2. Nanoestructuras de óxidos semiconductores. El óxido de galio.....	14
1.3. Dopado de las nanoestructuras de óxido de galio.....	20
1.4. Objetivos y organización de la tesis.....	20
<i>Capítulo 2. Métodos experimentales</i>	25
2.1. Método de síntesis y dopado de nanoestructuras.....	25
2.1.1. Síntesis.....	25
2.1.2. Dopado.....	28
2.2. Técnicas de caracterización.....	30
2.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	30
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
2.2.2.1. Dispersión de rayos X en energías (EDX).....	33
2.2.2.2. Catodoluminiscencia.....	35
2.2.2.3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)....	37
2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	38
2.2.4. Microscopia óptica confocal.....	39
2.2.4.1. Espectroscopia Raman.....	41
2.2.4.2. Fotoluminiscencia (PL).....	42
2.2.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, ESCA).....	43
2.2.6. Medidas de resistividad eléctrica.....	44
2.2.7. Fotocorriente.....	45
2.2.8. Emisión de campo.....	48

Capítulo 3. Estudio de la influencia del dopado en la morfología y microestructura cristalina de nanoestructuras de óxido de galio.....	53
3.1. Morfología y caracterización estructural de las nanoestructuras de óxido de galio sin dopar.....	54
3.1.1. Nanohilos y nanocintas.....	54
3.1.2. Crecimiento organizado de nanohilos.....	60
3.2. Morfología y caracterización estructural de las nanoestructuras de óxido de galio dopadas.....	61
3.2.1. Nanohilos dopados con iones Gd^{3+} y Eu^{3+} mediante implantación iónica.....	62
3.2.2. Nanocintas, nanomuelles y nanoplacas en nanoestructuras dopadas con In.....	70
3.2.3. Nanohilos ramificados en estructuras dopadas con estaño....	78
3.2.4. Formación de microbarras al dopar con Zn.....	89
3.3. Conclusiones.....	92
Capítulo 4. Crecimiento y caracterización de heteroestructuras y microestructuras jerárquicas	95
4.1. Heteroestructuras de óxido de galio y óxido de estaño.....	96
4.1.1. Heteroestructuras ramificadas.....	97
4.1.2. Heteroestructuras ramificadas coaxiales.....	102
4.2. Fabricación de microestructuras jerárquicas de compuesto ternario y cuaternario basado en óxido de galio.....	105
4.2.1. Obtención del galato de zinc.....	106
4.2.2. Microestructuras jerárquicas de galato de zinc.....	109
4.3. Conclusiones.....	116
Capítulo 5. Propiedades de conducción eléctrica de nanoestructuras alargadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.....	119
5.1. Caracterización de la conductividad eléctrica.....	120
5.1.1. Conductividad eléctrica de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar.....	120
5.1.2. Conductividad eléctrica en nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Sn.....	122

5.1.3. Conductividad eléctrica de nanohilos de β -Ga ₂ O ₃ codopados con Sn y Cr.....	125
5.1.4. Conductividad eléctrica de microestructuras de Zn _{1-x} Mn _x Ga ₂ O ₄	126
5.2. Caracterización de las propiedades de emisión de campo.....	128
5.2.1. Emisión de campo de nanohilos crecidos ordenadamente de β -Ga ₂ O ₃	129
5.2.2. Emisión de campo de nanohilos de β -Ga ₂ O ₃ :Sn.....	131
5.3. Estudio de la fotorrespuesta eléctrica.....	136
5.3.1. Fotorrespuesta de nanohilos de β -Ga ₂ O ₃	136
5.3.2 Fotorrespuesta de nanohilos de β -Ga ₂ O ₃ :Sn.....	138
5.3.3. Fotocorriente de microestructuras de Zn _{1-x} Mn _x Ga ₂ O ₄	140
5.4. Conclusiones.....	141
<i>Capítulo 6. Propiedades ópticas y confinamiento de la luz en nanoestructuras alargadas de óxido de galio.....</i>	<i>143</i>
6.1. Luminiscencia de nanoestructuras de Ga ₂ O ₃ sin dopar. Emisión en azul-ultravioleta.....	144
6.2. Luminiscencia en el UV y visible.....	150
6.2.1. Luminiscencia de nanoestructuras de β -Ga ₂ O ₃ implantadas con Eu y Gd.....	150
6.2.2. Luminiscencia de nanoestructuras de β -Ga ₂ O ₃ dopadas con In.....	154
6.2.3. Luminiscencia de nanohilos ramificados de Ga ₂ O ₃ dopado con Sn y codopados con Sn, Cr.....	158
6.2.4. Luminiscencia de heteroestructuras de Ga ₂ O ₃ /SnO ₂	161
6.2.5. Luminiscencia de microbarras de β -Ga ₂ O ₃ :Zn.....	165
6.2.6. Luminiscencia de nanoestructuras de ZnGa ₂ O ₄ y (Zn _{1-x} Mn _x)Ga ₂ O ₄ :Cr.....	168
6.3. Confinamiento de la luz en nanoestructuras basadas en Ga ₂ O ₃	170
6.3.1. Comportamiento de guía de ondas de nanoestructuras de Ga ₂ O ₃	170
6.3.2. Comportamiento de guía de ondas de heteroestructuras coaxiales y ramificadas de Ga ₂ O ₃ /SnO ₂	172
6.3.3. Micro- y nanoestructuras de β -Ga ₂ O ₃ como micro-cavidades ópticas resonantes.....	174

6.4. Conclusiones.....	182
<i>Capítulo 7. Conclusiones</i>	<i>187</i>
7.1. Conclusiones.....	187
7.2. Conclusions.....	194
<i>Referencias.....</i>	<i>201</i>
<i>Complete summary.....</i>	<i>215</i>
1. Introduction.....	215
2. Objectives.....	217
3. Experimental methods.....	217
4. Results.....	219
- Morphology.....	219
- Complex morphology.....	221
- IV and photocurrent behavior.....	222
- Luminescence and optical confinement.....	223
5. Conclusions.....	225
References.....	226
<i>Lista de publicaciones y participaciones en congresos.....</i>	<i>227</i>
A. Publicaciones.....	227
B. Congresos.....	229

Resumen

En el presente trabajo de tesis doctoral se muestran y discuten los resultados obtenidos durante la investigación realizada con micro- y nanoestructuras alargadas de óxido de galio (Ga_2O_3). Este material forma parte de la familia de los óxidos conductores transparentes (TCO), y presenta unas propiedades físicas interesantes que lo convierte en un candidato ideal para su aplicación en diversos dispositivos optoelectrónicos o en sensores de gases.

Para la obtención de las nanoestructuras se ha utilizado el mecanismo de evaporación-solidificación en presencia de una atmosfera dinámica de un gas inerte. Para el dopado del material se han utilizado dos métodos principales: la difusión y la implantación iónica. Durante este trabajo de tesis se han empleado diferentes técnicas de caracterización que han permitido analizar la estructura y composición de las micro- y nanoestructuras obtenidas, así como analizar las propiedades ópticas y eléctricas de las mismas y relacionarlas con su microestructura y dopado.

Se ha realizado un estudio completo de la morfología obtenida para nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopadas y dopadas con varios elementos, lo que ha permitido establecer una relación entre los tratamientos y dopantes con las morfologías obtenidas (nanohilos, nanocintas, nanobarras, estructuras jerárquicas). Además, esta tesis presenta un completo y original estudio de la implantación iónica de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Como resultado novedoso se presenta una monitorización de la recuperación cristalina desde la amorfización producida por la implantación iónica hasta su casi completa recuperación, mediante recocidos tipo RTA a diferentes temperaturas. Otros resultados novedosos del estudio del dopado del Ga_2O_3 han sido la obtención de manera controlada de microestructuras jerarquizadas de alecciones ternarias ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$) y cuaternarias

($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$), así como de diferentes tipos de heteroestructuras de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. Asimismo, se ha llevado a cabo una caracterización de las propiedades eléctricas y ópticas de cada morfología y dopante.

El estudio de la conducción eléctrica se ha realizado con nanohilos individuales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Se ha obtenido que este material presenta una alta resistividad ($\sim 10^3 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$), aunque menor en comparación con materiales masivos. El dopado con Sn introduce una modificación del comportamiento eléctrico al modificar el carácter óhmico del Ga_2O_3 e introducir un efecto de limitación de corriente por carga espacial, además de presentar un efecto de histéresis eléctrica. Asimismo, se comparó el comportamiento eléctrico de este material con el de la aleación $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$, el cual mostraba una resistividad mayor ($\sim 10^6 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$) que el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. También se ha estudiado la modificación del carácter de emisor de campo del Ga_2O_3 en función de la morfología y de la introducción de un dopante, obteniéndose una mejor respuesta de los nanohilos dopados como emisores de campo. Por otra parte, hemos estudiado la respuesta eléctrica a la estimulación con luz UV pulsada de nanohilos de Ga_2O_3 , encontrándose una mayor respuesta eléctrica en la región del UV profundo (5.1 – 5.4 eV), además de una mayor intensidad de la misma a mayores frecuencias de los pulsos de excitación (72 - 325 Hz). El rango de la capacidad de respuesta de este material se consiguió ampliar al dopar el Ga_2O_3 con Sn, el cual introdujo una nueva banda de absorción a menor energía (3.9 eV). En cambio, para el caso concreto de la aleación de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$, mediante la fotocorriente se pudieron estudiar las líneas de transición intraiónicas características del Mn^{2+} situadas en la región de longitudes de onda comprendidas entre 300 y 450 nm.

El análisis de la señal de catodoluminiscencia de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar ha demostrado la existencia de dos bandas principales de emisión: una banda UV (3.4 eV) y una banda azul (3.0 eV). Estas bandas se han relacionado con defectos intrínsecos, como vacantes de oxígeno o intersticiales de galio, que a veces forman complejos entre sí. El dopado de

las nanoestructuras de β -Ga₂O₃, permite el control del color de emisión y el guiado de la luz por morfologías complejas. En este trabajo de tesis se muestra la evolución de las bandas de emisión de luz en función del tipo de dopado y de la concentración del dopante en las nanoestructuras. La introducción de dopantes como In, Sn y Zn, ha permitido estudiar las interacciones que aparecen entre los defectos nativos con las impurezas introducidas. Por otro lado, la introducción de tierras raras (Eu y Gd) e iones de metales de transición (Cr y Mn) como dopantes, produce la aparición de nuevos centros emisores debidos a las transiciones intraiónicas que presentan estos elementos. Además, en el caso de las tierras raras también nos permitió monitorizar la recuperación cristalina posteriormente a la implantación iónica. Asimismo, mediante luminiscencia se pudo estudiar el comportamiento de guía de ondas que presentaban los nanohilos de Ga₂O₃ y, como novedad en este material, caracterizar completamente el comportamiento de resonador tipo Fabry-Pérot que estos presentaban al confinar la luz roja producida por el dopado con Cr³⁺.

Abstract

The aim of this PhD thesis is to show and discuss the results obtained from the research in gallium oxide (Ga_2O_3) micro and nanostructures. This material is part of the *transparent conductive oxide* (TCO) family and presents interesting physical properties, which made it an ideal candidate for optoelectronic or gas sensing devices.

The $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures have been grown by vapour-solid (VS) mechanisms under an inert dynamic atmosphere. The two main doping methods that have been used are thermal diffusion and ion implantation. Different characterization techniques have been employed in order to analyse the structure and composition of the nanostructures. The relationship between the electrical and optical properties, and their microstructure and doping has also been studied throughout this PhD thesis.

A complete study of the morphology of undoped and doped microstructures has been carried out, what has enabled us to establish the relationship between morphology and doping of the variety of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ micro and nanostructures (nanowires, nanobelts, nanosheets, nanorods, hierarchical structures...). In addition, this PhD thesis presents a novel work about the ion implantation of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures. The monitoring of the crystal lattice recovery from the amorphization induced by ion implantation through correlative Raman and luminescence measurements is presented as a novel and original result in this topic. Crystal recovery is produced by *rapid thermal annealing* (RTA) treatments at different temperatures, after ion implantation. Also, the controlled growth of ternary ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$) and quaternary ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$) hierarchical microstructures, and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ heterostructures are shown as novel results. Besides, a

detailed characterization of the electrical and optical properties of every morphological type and dopant has also been carried out in this PhD thesis.

The undoped single β -Ga₂O₃ nanowires show a high value for resistivity ($\sim 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$) with ohmic I-V characteristic curves. However, this value is smaller than the resistivity values for bulk β -Ga₂O₃ reported in the literature. Changes in the ohmic behaviour of β -Ga₂O₃ nanowires are observed when Sn ions are introduced. In particular, a space-charged limited current (SCLC) and an electrical hysteresis effect in its electrical response is present in Sn-doped nanowires. IV curves for (Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄) hierarchical microstructures were carried out showing a higher value for electrical resistivity ($\sim 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$) than β -Ga₂O₃ nanowires. Another relevant, novel point included into this PhD thesis is the modification of the field emission character of β -Ga₂O₃ nanowires through the morphology or by Sn doping, obtaining a dramatic increment of the field emitted current in the case of Sn-doped nanowires. Besides, the study of the electrical response of β -Ga₂O₃ nanowires under light excitation has been carried out. In particular, an original study realized in this PhD thesis shows that the photoresponse in the deep-UV region (5.1 – 5.4 eV) increases with the chopper frequency (72 – 325 Hz) of the excitation source. Also, an increase of the energy responsivity range has also been found in the case of Sn doped β -Ga₂O₃ nanowires, which results into another novel goal of the present PhD thesis. Sn ions introduce a novel absorption band centred at 3.9 eV, and Mn²⁺ intraionic transitions have been observed between 300 and 450 nm for Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ microstructures by photocurrent measurements.

The luminescence of undoped β -Ga₂O₃ nanostructures presents two components: an UV band and a blue band centred at 3.4 and 3.0 eV, respectively. These bands are associated with intrinsic defects, as oxygen vacancies or Ga interstitials, which may sometimes form complexes with each other. The doping of β -Ga₂O₃ nanostructures allows the control of the emission colour (due to either the modification of native defects or to the addition of new energy levels) and the light waveguiding into complex

structures developed with the suitable impurities. In particular, this PhD thesis shows the evolution of the light emission bands according to the dopant element and the concentration. Introducing dopant elements such as In, Sn or Zn has also enabled to study the interactions between native defects and dopant impurities and their influence on the luminescence. On the other hand, doping with rare earth (Eu and Gd) or transition metal (Cr and Mn) ions introduces new light emission centres due to their characteristic intraionic transitions. In the rare earth doped case, these characteristic light emissions have been used to monitor the lattice crystal recovery after the ion implantation. The waveguiding behaviour and optical confinement of Cr doped β -Ga₂O₃ nanowires has also been studied by means of photoluminescence. A complete characterization of the behaviour as a Fabry-Pérot resonator of Cr doped β -Ga₂O₃ nanowires has also been another novel goal of this PhD thesis.

1

Capítulo Uno

Introducción

La nanotecnología ha despertado un gran interés debido a las potenciales aplicaciones en múltiples campos. Los materiales nanoestructurados, aquellos que presentan alguna de sus dimensiones en el rango de la nanoescala, pueden presentar propiedades físicas y/o químicas novedosas y diferentes con respecto a las del material masivo [1]. Esto ha generado la necesidad de realizar un estudio en profundidad de las diferentes familias de nanomateriales.

Los óxidos semiconductores nanoestructurados están siendo objeto de una gran actividad investigadora durante los últimos años, como indica el gran número de trabajos publicados tanto sobre los métodos de obtención de nanoestructuras, como de las morfologías que presentan [2]. Asimismo, existe un gran interés en sus propiedades ópticas y electrónicas. Estos materiales presentan transparencia óptica en el visible y una conductividad eléctrica cercana a la típica de los semiconductores. Gracias a ello, los óxidos son unos candidatos idóneos para ser utilizados en multitud de aplicaciones tecnológicas e innovar en la geometría de los dispositivos [3].

Entre los óxidos semiconductores, el óxido de galio resulta ser un buen material para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas y hasta hace pocos años no había sido investigado como nanomaterial. En este trabajo de tesis doctoral se aborda la síntesis de micro- y nanoestructuras alargadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; el estudio de las diversas morfologías obtenidas y su estructura;

así como las propiedades ópticas y eléctricas de las mismas derivadas de la interacción luz-materia.

1.1 Óxidos conductores transparentes (TCO). Propiedades y aplicaciones.

Una de las mayores revoluciones en el mundo científico-técnico ha sido el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones para el desarrollo de diferentes tipos de dispositivos. De modo amplio, se denominan **materiales inteligentes** aquellos cuyas propiedades se pueden modificar mediante diferentes estímulos externos, tales como tensiones, temperatura, campos eléctricos o magnéticos, y que respondan de modo controlado [4]. Los óxidos semiconductores pertenecen a esta familia de materiales inteligentes, cuyas propiedades físicas se pueden controlar fácilmente.

Uno de los retos en el ámbito de la micro- y optoelectrónica es la disponibilidad de materiales que compatibilicen el ser transparentes en el visible, ser buenos emisores de luz y que, además, mantengan buenas propiedades de conductividad eléctrica. En este grupo, se encuentran los **óxidos conductores transparentes** (en inglés, TCO, *Transparent Conductive Oxide*) [5]. En los TCO, los aniones de oxígeno se combinan con uno o varios cationes metálicos dando lugar a materiales semiconductores que presentan diferentes propiedades optoelectrónicas. Entre ellos se encuentran compuestos tales como el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de estaño-zinc (ITO, *indium-tin-oxide*), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de zinc con dopado de aluminio (AZO, *Al-doped zinc oxide*), el óxido de indio dopado con zinc (IZO, *Zn-doped indium oxide*) o el óxido de galio (Ga_2O_3), entre otros. Las propiedades de los TCO se pueden modificar, bien mediante el dopado del óxido o la aleación de varios óxidos o bien actuando sobre la estructura de defectos nativos, que normalmente son vacantes de oxígeno. La tabla 1.1 presenta un resumen de algunos TCO con sus valores de **banda de energías prohibidas** (*band gap* o simplemente *gap* en inglés, E_g), índice de refracción (n) y temperatura de fusión (T_f).

Compuesto	Gap, E_g (eV)	Índice de refracción, n	Temperatura de fusión, T_f (°C)
SnO₂	3.6 - directo	1.94	1650
TiO₂	3.05	2.65	1840
ZnO	3.3 - directo	2.0041	1975
In₂O₃	3		1526-1926
Ga₂O₃	4.9	2	1800
GeO₂	5.6	1.65	1150

Tabla 1.1. Resumen de las propiedades de algunos TCO.

La importancia de estos óxidos reside en que muestran una alta conductividad y una alta transparencia en la región del visible del espectro electromagnético [5]. Esta última característica viene motivada por el hecho de que los TCO tienen bandas de energía prohibida (3.0 - 5.1 eV) mayores que el rango de energías del espectro visible (1.6 - 3.1 eV), evitándose la absorción de luz. También son químicamente estables en condiciones de trabajo en aire, pues no pueden sufrir oxidación y, además, sus propiedades se pueden manipular mediante el dopado con otros cationes o con el control de la concentración de vacantes de oxígeno.

Entre las propiedades más interesantes que presentan estos materiales se encuentran sus **propiedades ópticas** derivadas de la ancha banda de energías prohibidas. Por ejemplo, las aplicaciones que necesiten operar en el rango azul-ultravioleta, como fotodetectores de UV o células solares, requieren de semiconductores de gap ancho [6]. Otra consecuencia relevante del gap amplio, es la posibilidad de obtener la absorción en el rango UV y la emisión óptica desde el UV hasta el infrarrojo, debido a la presencia de defectos y/o impurezas que introduzcan nuevos niveles de energía en el gap o en las que tengan lugar transiciones intraiónicas, que puedan dar lugar a emisiones características y que no se ven afectadas por efectos de auto-absorción.

Entre las **propiedades eléctricas** que presentan estos materiales se encuentran la de voltajes de ruptura elevados, lo cual es debido a la necesidad de un mayor campo eléctrico para la generación de portadores [7]. La conductividad eléctrica en los óxidos semiconductores está gobernada por

los portadores provenientes de la presencia de vacantes de oxígeno, las cuales introducen nuevos niveles y aportan electrones libres de conducción. Cualquier actuación sobre el óxido semiconductor que modifique la presencia de vacantes, se reflejará en la concentración de portadores (n), e influirá significativamente en el valor de la conductividad del óxido semiconductor.

Debido a las propiedades ópticas y electrónicas mencionadas, los óxidos semiconductores encuentran en la industria optoelectrónica una de sus principales áreas de aplicación. En particular, son candidatos excelentes para ser utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz (LED) [8, 9], células solares [10], fotodetectores [11] o emisores de campo de bajo voltaje [12].

Hasta ahora, muchos de estos dispositivos se han basado en láminas delgadas de óxidos, pero el avance en las técnicas de crecimiento y el creciente estudio de los materiales nanoestructurados, han llevado a los TCO a un nuevo estadio de investigación que abre las puertas a nuevos nanodispositivos con funciones mejoradas. En particular, las estructuras de tipo nanohilos permiten innovar en la geometría de los dispositivos [1, 13]. En este sentido, uno de los avances más notables en el estudio de nanomateriales ha sido la consecución del crecimiento de nanoestructuras de óxidos semiconductores.

1.2. Nanoestructuras de óxidos semiconductores. El óxido de galio.

Hasta nuestros días, se han logrado producir nanoestructuras de una gran variedad de materiales, tales como metales, semimetales, óxidos metálicos, sulfuros, nitruros, calcogenuros, carburos, fosfuros o arseniuros, e incluso, se han obtenido nanomateriales de compuestos ternarios, como galatos o aluminatos.

Aunque no hay consenso total sobre el tamaño mínimo o máximo para que una estructura se considere nanomaterial, comúnmente se ha aceptado

que tenga alguna de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nm. También se han clasificado los nanomateriales según el número de dimensiones que presentan un tamaño nanométrico. Esta clasificación los divide en **bidimensionales** (2D), en las que se encontrarían las láminas delgadas, los pozos cuánticos y las superredes; las **unidimensionales** (1D), como nanohilos y nanocintas, y las de **dimensión cero** (0D), como son las nanopartículas. Concretamente, las nanoestructuras semiconductoras unidimensionales (1D) han protagonizado durante estas últimas décadas numerosos trabajos, en los que se estudiaban tanto los diversos métodos de obtención como su morfología y sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas [13-15]. Por otra parte, si las dimensiones de los hilos o cintas son lo suficientemente pequeñas, las propiedades físicas se pueden ver afectadas por la aparición de efectos cuánticos. Además, la alta relación de aspecto que presentan estas nanoestructuras puede afectar drásticamente algunas propiedades físicas y químicas. El objetivo del estudio de nanoestructuras unidimensionales ha ido también encaminado a la búsqueda de nuevos diseños y arquitecturas en los nuevos dispositivos.

Con el paso de los años, se han ido encontrado y perfeccionando numerosos métodos de síntesis y obtención de las nanoestructuras 1D. Entre estas técnicas, podemos encontrar tanto técnicas físicas, entre las que destacan la evaporación térmica, como técnicas químicas [13, 16].

Las nanoestructuras 1D se pueden clasificar morfológicamente [17-19] según el tamaño y tipo de su sección transversal. En una primera clasificación encontramos que las nanoestructuras de diámetro menor son conocidas como **nanohilos** (*nanowires*), mientras que las de mayor diámetro se denominan **nanocolumnas** (*nanorods*) [13, 16]. Otros nombres que se utilizan con las nanoestructuras de sección transversal circular son *quantum wires*, *nanofibres* y *nanopillars*. También se ha conseguido crecer nanoestructuras 1D alargadas huecas, conocidas comúnmente como nanotubos (*nanotubes*). Las nanoestructuras 1D que presentan secciones transversales rectangulares y que poseen una de las dimensiones

transversales mucho mayor que la otra se denominan nanocintas, mientras que las demás nanoestructuras que presentan formas diversas, pero con cierta forma definida, se van nombrando según su analogía macroscópica, como nanomuelles, nanolátigos, etc. En la figura 1.1 se muestra una selección de este tipo de nanoestructuras. Por otra parte, en algunos casos los mecanismos de crecimiento pueden seguir un orden jerárquico, que tiene como resultado la formación de estructuras más complejas. La investigación actual sobre las posibles propiedades y aplicaciones que tendrían las **nanoestructuras 1D complejas** se encuentra todavía en un estadio preliminar.

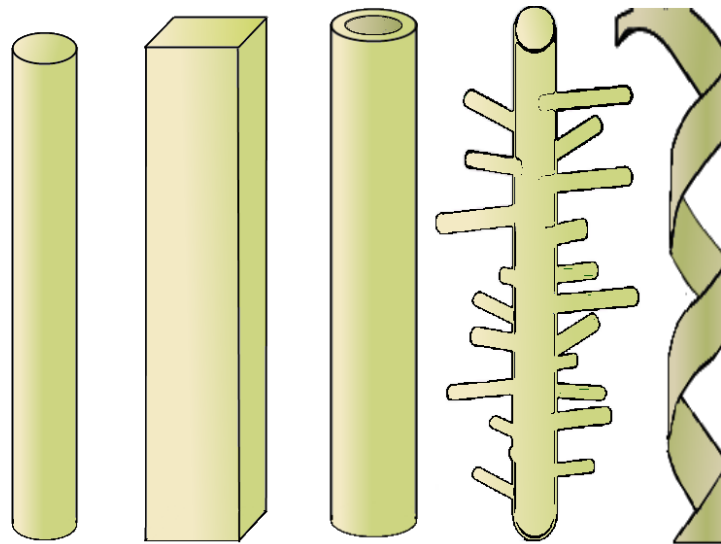


Figura 1.1. Representación esquemática de nanoestructuras 1D. De izquierda a derecha: nanohilo, nanobarra, nanotubo, nanohilo ramificado y nanomuelle.

Por último, ya se están diseñando y fabricando nanoestructuras que incluyan varios materiales, como las estructuras *core-shell*, donde el núcleo está formado por un material diferente al que conforma la corteza externa [13]. Estas **heteroestructuras** pueden ser de tipo axial, coaxial, ramificadas ó 1D-0D, como las mostradas en la figura 1.2. Uno de los retos marcados en esta tesis ha sido la obtención de este tipo de nanoestructuras complejas, para su posterior estudio como elementos conductores de electricidad o transmisores de luz.

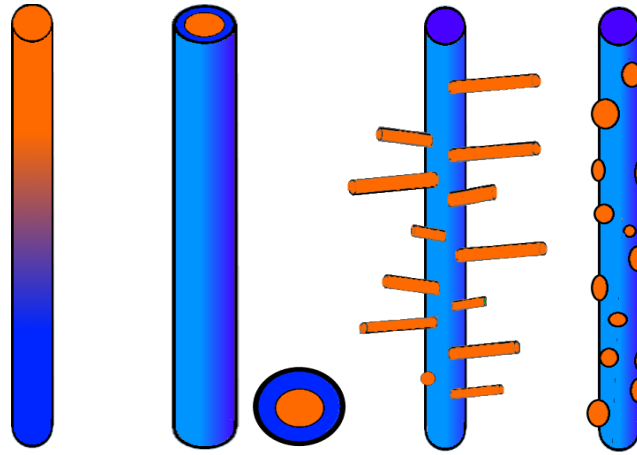


Figura 1.2. Representación de heteroestructuras 1D. De izquierda a derecha: axial, coaxial, ramificada y heteroestructura 1D-0D

En resumen, en lo referente a las propiedades físicas, se puede asegurar que las nanoestructuras presentan propiedades únicas y, en algunos casos, mejoradas respecto al material masivo. Por este motivo, podemos imaginar la gran cantidad de posibilidades que ofrecen estos materiales nanoestructurados y los diversos campos de aplicaciones para los que resultan útiles.

El óxido de galio.

Uno de los óxidos semiconductores conocidos por su uso en forma de películas delgadas, pero no tan investigado como nanomaterial, es el Ga_2O_3 [6]. El óxido de galio (Ga_2O_3) presenta cinco fases (α , β , γ , δ y ϵ), de las cuales la más estable es la monoclinica (β). La estructura cristalina de la fase β pertenece al grupo espacial de simetría $C_{2/m}$ ($a = 12.23$, $b = 3.04$, $c = 5.80 \text{ \AA}$, y $\beta = 103.7^\circ$) [20].

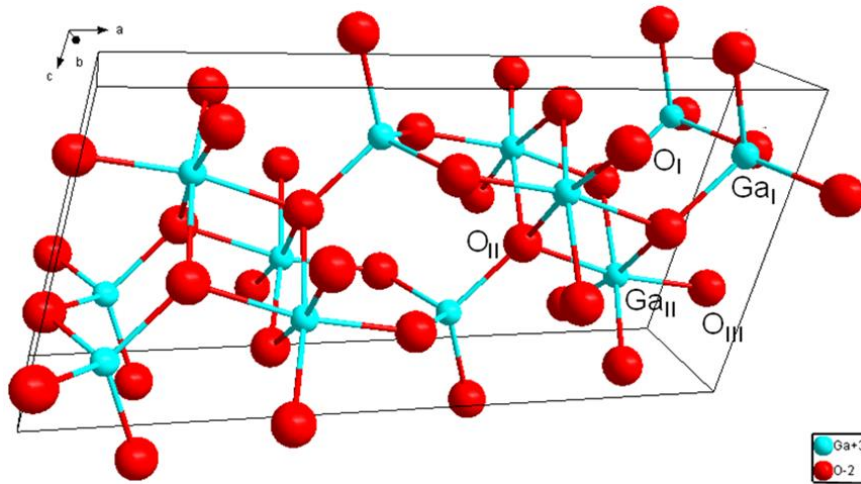


Figura 1.3. Celda unidad del óxido de galio en su fase beta.

Como se observa en la figura 1.3, los átomos de Ga ocupan dos posiciones diferentes en la celda unidad del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: tetraédrica (Ga_I) y octaédrica (Ga_II), en las que los átomos de Ga ocupan los centros de los grupos GaO_6 y GaO_4 [21], respectivamente (figura 1.4).

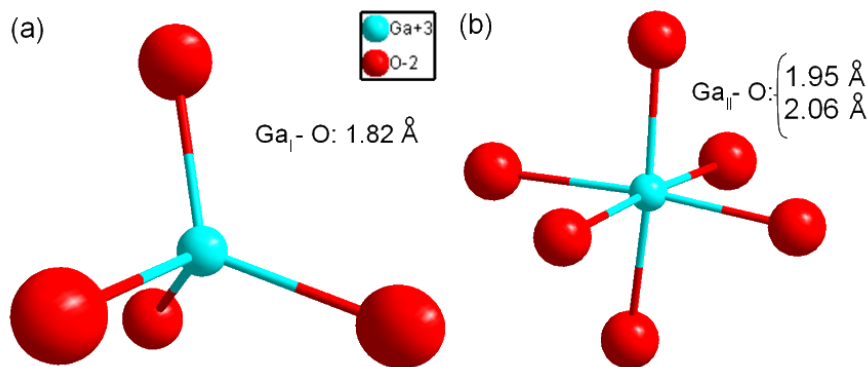


Figura 1.4. Esquema de las posiciones (a) tetraédricas, y (b) octaédricas. En cada esquema se indica las distancias características de enlace.

El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tiene un intervalo de energías prohibidas de 4.9 – 5.1 eV a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) y un índice de refracción de $n \approx 2$. Al mostrar un intervalo de energías prohibidas bastante elevado, el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ resulta ser un material ópticamente transparente en el visible y el ultravioleta hasta, los 260 nm aproximadamente. Pese a tener una banda de energías prohibidas tan ancha, el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ presenta conductividad eléctrica

aceptable debido a la presencia de defectos intrínsecos, principalmente vacantes de oxígeno, que son las que le confieren el carácter de semiconductor tipo n [22]. Este óxido también resulta ser química y térmicamente estable. La tabla 1.2 muestra de manera resumida algunas de las propiedades más relevantes del β -Ga₂O₃.

Estructura cristalina	Monoclínica C _{2/m}
Peso molecular (g/mol)	187.44
Densidad (300 K)	6.44 g/cm ³
Punto de fusión	1800 °C
Intervalo de energías prohibidas (300 K)	4.9 eV
Índice de refracción	≈2
Constante dieléctrica	9.9-10.2
m _e [*] /m ₀	0.342
m _h [*] /m ₀	1 - 2

Tabla 1.2. Principales propiedades del óxido de galio en fase beta.

El conocimiento previo de la estructura y propiedades del β -Ga₂O₃ obtenido en forma de láminas delgadas, hace del mismo un material muy interesante para ser investigado en su forma nanoestructurada.

En la literatura se han descrito diferentes métodos de obtención de micro- y nanoestructuras de β -Ga₂O₃, entre las cuales cabe destacar la ablación láser [23], la descarga de arco [24], el plasma de microondas [25], el crecimiento por catálisis metálica [26] y la evaporación térmica [27].

La motivación que ha llevado al estudio del óxido de galio es la amplia gama de posibles aplicaciones que ofrece este material debido a las propiedades únicas que presenta y que aún no han sido estudiadas en profundidad. Entre estas aplicaciones se encuentran los dispositivos de conversión de energía solar [28], guías de luz en UV y visible [29, 30], sensores de oxígeno a alta temperatura [31, 32], fotodetectores [33, 34] uniones túnel magnéticas o dispositivos de efecto campo (*field emission displays*, FED) [17]. Pese a la existencia de algunos trabajos previos, la investigación de las propiedades físicas de nanoestructuras de β -Ga₂O₃ dopadas está todavía en un estadio inicial [35-37].

1.3. Dopado de las nanoestructuras de óxido de galio

El dopado de las nanoestructuras ha supuesto un reto en la investigación de materiales nanoestructurados, debido a la dificultad que se encuentra por el efecto de autodifusión o la baja solubilidad que presentan las nanoestructuras respecto al material masivo. Por ello, se hace necesario estudiar métodos de dopado efectivos y de bajo coste, que permitan el dopado de estos materiales nanoestructurados. Este dopado se puede llevar a cabo durante el propio crecimiento o posteriormente al mismo. En particular, en este trabajo de tesis, se analizarán los métodos de dopado por difusión y por implantación iónica.

Los estudios sobre dopado de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ han demostrado que la introducción de impurezas produce una variación de las propiedades físicas del mismo [35-38]. Debido a esto, la elección de un determinado dopante se hará en función de la propiedad física concreta que se desea modificar. Por ejemplo, si se busca variar las propiedades ópticas se utilizarán iones ópticamente activos, como las tierras raras o el Cr. En cambio, si se desea producir una variación de las propiedades eléctricas, se elegirán dopantes de diferente valencia que el ión al que sustituyen en la matriz. En el caso del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, el Sn^{2+} sustituye al Ga^{3+} , por ejemplo.

Por otra parte, la introducción de dopantes durante el crecimiento, a su vez, puede producir cambios en el crecimiento de micro- y nanoestructuras, introduciendo nuevos defectos o modificando la dirección de crecimiento, lo que puede llevar a la obtención de nuevos tipos de morfología para un mismo material matriz. Este es un aspecto novedoso, que es exclusivo en el caso de nanoestructuras.

1.4. Objetivos y organización de la tesis.

El objetivo principal de este trabajo de tesis es el estudio de las propiedades físicas de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, así como la caracterización sus propiedades al modificarlas mediante la introducción de diferentes dopantes. Para conseguirlo, el plan de investigación se divide en varios frentes de estudio: optimización de los métodos de obtención de las

nanoestructuras y desarrollo de métodos efectivos de dopado de las mismas; caracterización exhaustiva de las nanoestructuras dopadas mediante un conjunto de técnicas experimentales que nos den información sobre las propiedades ópticas y eléctricas, y consideración de las nanoestructuras obtenidas para su uso en diversas aplicaciones.

El primer objetivo de esta tesis es el control del proceso de crecimiento, para lo cual se ha optimizado el método de fabricación de las nanoestructuras. Las micro- y nanoestructuras se obtienen mediante el mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS), utilizándose como precursores óxido de galio y galio metálico, sin necesidad de usar catalizadores o agentes externos. Paralelamente, se obtuvieron las condiciones idóneas del tratamiento térmico necesario (temperatura, tiempo y atmósfera) para la obtención de una gran cantidad de nanoestructuras mediante el crecimiento controlado.

Un segundo objetivo de la tesis es el dopado de las nanoestructuras, con el fin de modificar las propiedades físicas respecto al óxido de galio sin dopar. Para ello se han utilizado dos métodos diferentes: la difusión y la implantación iónica. En este apartado se incluye el análisis de la influencia que tiene la presencia de dopantes durante el crecimiento de las nanoestructuras sobre su morfología.

Una vez controlado el proceso de crecimiento y el dopado de las nanoestructuras, el tercer objetivo es la caracterización de las propiedades físicas de las nanoestructuras obtenidas. Las técnicas utilizadas nos permitirán discutir en particular, las propiedades eléctricas y ópticas de las nanoestructuras obtenidas.

Y finalmente, el último objetivo ha sido enfocar los resultados obtenidos en función de las posibles aplicaciones de las nanoestructuras en nano-dispositivos.

Para conseguir los objetivos propuestos en este trabajo de investigación se han crecido micro- y nanoestructuras de Ga_2O_3 mediante evaporación

térmica por el mecanismo VS. Para el dopado de las estructuras se han utilizado diversos elementos y principalmente dos técnicas: las nanoestructuras de Ga_2O_3 se han dopado con Cr, Sn, In, Zn y Mn mediante el método de difusión, y con Eu y Gd mediante implantación iónica. La elección de estos elementos está motivada por la introducción de nuevas bandas de luminiscencia en el espectro de emisión del Ga_2O_3 , una mejora de las propiedades eléctricas en el caso de elementos no isoelectrónicos, así como la búsqueda de nuevos tipos de morfología del Ga_2O_3 y, en algunos casos, la formación de nuevos compuestos de tipo ternario.

La caracterización de micro- y nanoestructuras se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas, atendiéndose a la propiedad concreta que se quiere estudiar. El trabajo experimental de esta tesis doctoral la he desarrollado en el Grupo de investigación “Física de Nanomateriales Electrónicos” asociado al Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se han utilizado técnicas avanzadas de microscopía electrónica de barrido y transmisión, microanálisis de rayos X, catodoluminiscencia (CL) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD), microscopía óptica confocal combinada espectroscopia Raman y fotoluminiscencia (PL), que se detallarán más adelante. Una pequeña parte de los estudios estructurales mediante TEM se han realizado en colaboración con el grupo dirigido por J. M. González-Calbet del Dpto. de Química Inorgánica I de la Facultad de CC. Químicas de la UCM.

De modo puntual, se ha contado con la colaboración del Prof. José Ángel García, del departamento de Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco (UPV) en Bilbao para la realización de algunas medidas de fotoluminiscencia a bajas temperaturas (cerca de los 4 K) presentadas en este trabajo.

Los resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se han obtenido durante varias estancias en la línea ESCA/XPS del sincrotrón Elettra de Trieste (Italia).

Gracias a una beca para Estancias Breves del Ministerio de Economía y Competitividad, he realizado una estancia de tres meses en el *Physics of Defects in Semiconductors Laboratory* (PHODS) del Dipartimento di Fisica e Astronomia (DiFA) de la Università di Bologna (Italia), bajo la tutela de la Prof. Anna Cavallini, donde se ha llevado a cabo la caracterización del comportamiento eléctrico de las nanoestructuras con curvas I-V y fotocorriente.

Los resultados obtenidos durante el presente trabajo de tesis doctoral y su discusión, de acuerdo con los objetivos propuestos, se organizan en cinco capítulos, además del presente capítulo de Introducción y el último de Conclusiones.

En el capítulo 2 se describe el método de crecimiento y dopado, y se analiza su efectividad. Asimismo, se describe el fundamento de las técnicas de caracterización que se han utilizado para el estudio de la morfología y propiedades físicas de las nanoestructuras obtenidas.

En el capítulo 3 se explican detalladamente los diferentes procesos y tratamientos realizados para la obtención de morfologías simples y ramificadas. Para cada morfología, se estudia su calidad cristalina, estructura y composición química.

En el capítulo 4 se analiza la obtención de estructuras más complejas como heteroestructuras formadas por β -Ga₂O₃ y SnO₂, y de tipo jerárquico de materiales ternario (ZnGa₂O₄) y cuaternario (Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄) obtenidos a partir de β -Ga₂O₃.

En el capítulo 5 estudiamos las propiedades eléctricas, de emisión de campo y la aplicación de los nanohilos de Ga₂O₃ como fotodetectores de luz UV.

En el capítulo 6 se estudia la luminiscencia de las nanoestructuras crecidas y cómo se modifica este comportamiento al introducir diferentes elementos dopantes. Además, se analiza el comportamiento de los nanohilos

como guías de onda y como cavidades resonantes. Estas propiedades no habían sido estudiadas previamente en óxido de galio.



2.1. Método de síntesis y dopado de nanoestructuras

2.1.1. Síntesis

El control sobre el crecimiento y la síntesis de nanoestructuras semiconductoras alargadas en sus diferentes formas (nanohilos, nanocintas, nanotubos, etc.) es un aspecto clave con vistas a las potenciales aplicaciones que estas estructuras presentan para el desarrollo de dispositivos tecnológicos.

En el caso concreto de los óxidos semiconductores, hay una gran variedad de métodos de síntesis [16, 17, 24-26] que permiten la obtención de una gran densidad de estructuras a escala nano- y micrométrica. Entre estos métodos podemos reseñar la ablación láser [16], la descarga de arco [24], el plasma de microondas [25] y el crecimiento por procesos de evaporación térmica [16, 17], como vapor-sólido (VS) y vapor-líquido-sólido (VLS). Concretamente, en este trabajo se ha utilizado este último método, basándonos en el mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS), en el cual el precursor actúa como sustrato y fuente, proporcionando el crecimiento de las nanoestructuras sobre su superficie, sin la necesidad de la actuación de

un agente externo que actúe como catalizador. De este modo se ha logrado la obtención de nano- y microestructuras basadas en Ga_2O_3 y ZnGa_2O_4 .

Para la obtención de las estructuras utilizamos como sustrato/fuente pastillas del mismo material (en el caso de Ga_2O_3) o mezcla de diferentes óxidos (Ga_2O_3 y ZnO , caso del ZnGa_2O_4). Estas pastillas, de 7 mm de diámetro por 2 mm de espesor, se obtienen a partir de la compactación de los polvos aplicando una presión mediante un troquel de acero templado. Una vez elaboradas, éstas se colocan sobre una barquilla y se someten al correspondiente tratamiento térmico. Para la obtención de Ga_2O_3 sin dopar, colocamos Ga metálico sobre la pastilla de Ga_2O_3 . El Ga metálico, en este caso, actúa como precursor, aunque también hemos estudiado el crecimiento de las estructuras utilizando la propia pastilla como precursor. Los precursores han sido polvo comercial (Aldrich Chem Comp Inc) de Ga_2O_3 de una pureza del 99.999 % y galio metálico de pureza 99.99999 % (Alfa Aesar GmbH & Co.) como precursor. Los sustratos se someten a diferentes procesos térmicos a temperaturas determinadas bajo una atmósfera dinámica, es decir, empleando un flujo de gas inerte circulando sobre la superficie de la muestra durante el tratamiento. Al aumentar la temperatura de la muestra hasta alcanzar temperaturas próximas a la de fusión del material, parte del material sublima y pasa a fase de vapor. Gracias al arrastre del flujo de gas inerte, el material evaporado se depositará en regiones a menor temperatura, dando lugar al crecimiento de las nanoestructuras cuando las condiciones sean adecuadas (figura 2.1(a)). La morfología de las nanoestructuras crecidas por VS estará condicionada por las diferentes variables que determinan el tratamiento: temperatura, flujo, impurezas y defectos, así como la anisotropía propia de las cinéticas de crecimiento y la energía libre superficial asociada a los diferentes planos cristalinos [17].

En este trabajo se ha encontrado que en un caso, el del el crecimiento de los nanohilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ se producía en ciertas condiciones mediante el mecanismo VLS, donde el catalizador era el propio Sn. En el caso VLS

(figura 2.1(b)) el crecimiento está asistido por la presencia de una interfase líquida/sólida. Por lo general, el mecanismo VS es muy lento, y la introducción de una aleación catalizadora líquida evita este proceso. Este catalizador absorbe rápidamente el material en fase gaseosa hasta que se produce una sobresaturación, momento en que comienza el crecimiento de la nanoestructuras a partir de esas “semillas” [39]. Este proceso puede plantear problemas: la contaminación de la muestra por la partícula catalizadora y la generación de aleaciones indeseadas que modifiquen las propiedades del material.

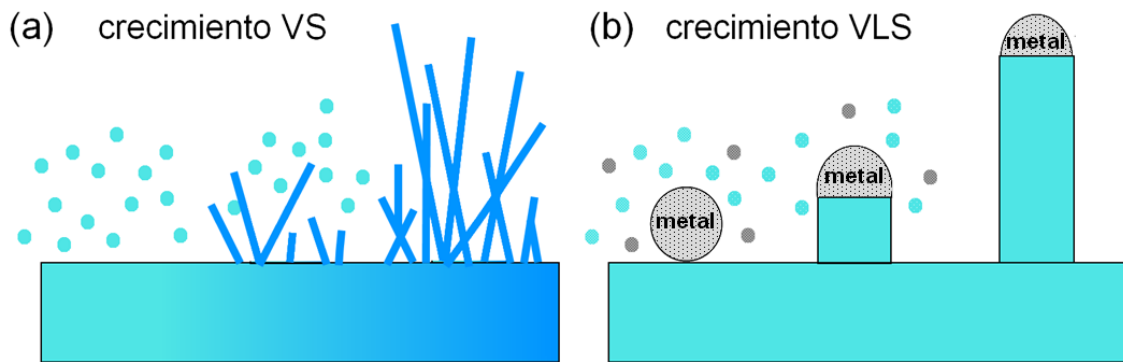


Figura 2.1. Representación de los mecanismos de crecimiento (a) VS y (b) VLS

En el desarrollo de este trabajo se han utilizado diversos tratamientos y varios tipos de hornos en función de las estructuras que se deseaban fabricar. Los hornos utilizados han sido: horno de calcinación y hornos tubulares horizontales, siendo el primero un horno CARBOLITE RF 15/3. En cambio, se han utilizado varios del segundo tipo en función de la temperatura máxima requerida para el tratamiento; concretamente, un Chesa cuya temperatura máxima nominal es de 950 °C, un OBERSAL ST 112520 de temperatura máxima nominal de 1100 °C y un CHESA 4800 de temperatura máxima nominal de 1500 °C. Todos los hornos utilizados disponen de una entrada externa de gases, permitiendo realizar

tratamientos bajo una atmósfera dinámica controlada. Los tratamientos empleados han sido de tres tipos: simple, escalonado y doble (figura 2.2).

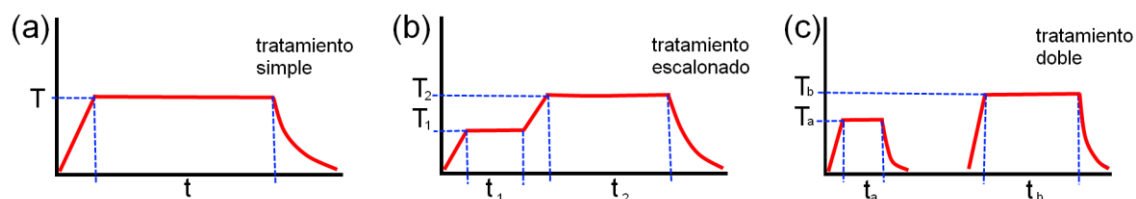


Figura 2.2. Algunos de los tratamientos tipo: (a) simple, (b) escalonado y (c) doble.

2.1.2. Dopado

El proceso de dopado de las estructuras puede llevarse a cabo bien durante la obtención de las nanoestructuras o bien posteriormente. Por otra parte, durante este trabajo se han utilizado dos métodos de dopado diferentes: por difusión y por implantación iónica.

La difusión [40] de las impurezas dopantes puede producirse durante el tratamiento térmico o posteriormente. Para que se produzca el dopado durante el crecimiento se coloca una pequeña cantidad de polvo del óxido que contiene el elemento dopante junto con el Ga metálico que actúa como precursor, sobre la pastilla de Ga_2O_3 o se realiza una mezcla entre los polvos de Ga_2O_3 y los del óxido que contiene el elemento dopante, para que de ese modo la atmósfera contenga átomos y moléculas, tanto del material matriz como del dopante. Durante la etapa de crecimiento, se irán incluyendo las impurezas dopantes en las estructuras en formación. Sin embargo, para el dopado por difusión posterior al crecimiento, el polvo del óxido dopante se colocaba cerca de las nanoestructuras no dopadas crecidas previamente. En este caso, la temperatura a la que se realiza el proceso de difusión deberá ser lo suficientemente alta como para que el material dopante pase a fase vapor, pero lo suficientemente baja como para no superar el punto de fusión del material a dopar y evitar que las estructuras se fundan. Para el dopado de las nanoestructuras por este método se han utilizado polvos comerciales de Cr_2O_3 (sigma-Aldrich, pureza 99.9 %), In_2O_3 (Strem chemicals, 99.999 %),

SnO₂ (Sigma-Aldrich 99.9 %), ZnO (Sigma-Aldrich Inc., 99.99 %) y MnCO₄ · xH₂O (Merck).

Otro método alternativo de dopado utilizado en este trabajo de tesis, ha sido la implantación iónica. Esta técnica consiste en la aceleración y proyección de iones contra la superficie del material que se desea dopar. Debido a la energía cinética adquirida por los iones, éstos penetran y se incorporan a la red cristalina del material, alterando sus propiedades físicas y químicas. La profundidad de penetración de los iones vendrá determinada por el dopante, el sustrato y la energía de aceleración de los iones. El rango de energías va desde los cientos a los millones de electrón-voltios (eV), produciendo distribuciones iónicas con profundidades medias de decenas de nanómetros a pocas decenas de micras. Otro factor que podemos controlar será la dosis empleada, que va desde los 10¹¹ a los 10¹⁸ átomos.cm⁻², lo que permite controlar la densidad de dopantes en el volumen implantado.

En particular, la implantación iónica se utiliza en la industria de la microelectrónica y presenta varias ventajas y desventajas frente al dopado por difusión. Concretamente, la implantación permite un control sobre la cantidad de dopante que introducimos sin la limitación del coeficiente de difusión o el límite de solubilidad, pero a diferencia de la difusión, esta técnica produce un daño considerable en el volumen implantado, cerca de la superficie del material a dopar, lo que obliga a realizar un tratamiento de recocido térmico para la recuperación de la calidad cristalina del mismo [8].

En este trabajo, se ha estudiado el grado de recuperación cristalina de las nanoestructuras implantadas con tierras raras (Eu y Gd) después de someterlas a un recocido térmico a una determinada temperatura. La implantación y posterior recocido de las estructuras que se han estudiado en este trabajo se han realizado en el Instituto Superior Técnico de la Universidad Técnica de Lisboa (Portugal) por el Grupo de investigación de Materiales Avanzados en el Laboratorio de Haces iónicos de la Unidad de física y aceleradores. El recocido de las nanoestructuras se ha realizado

mediante la técnica de recocido térmico rápido (*rapid thermal annealing*, RTA).

En el capítulo 3 se describe con mayor detalle cómo se ha obtenido cada tipo de muestra, y posteriormente se analiza su composición, estructura y calidad cristalina, mediante las técnicas explicadas en el siguiente apartado.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) nos proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra. En el espectro de XRD, a partir del valor del ángulo 2θ se cada pico se obtiene la distancia interplanar asociada. A partir del conjunto de distancias interplanares, se pueden asociar a los planos de índices de Miller (hkl) y obtener de qué material se trata, así como su fase, mediante la comparación con una biblioteca de datos.

Las medidas de XRD presentadas en este trabajo se realizaron en el CAI de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. El sistema de medida utilizado fue un difractómetro Siemens D500, compuesto por un detector que se desplaza 360° alrededor de la muestra, y se utilizó radiación de rayos X de longitud de onda 1.5404 \AA , proveniente de un cátodo de Cu (línea K_α).

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Gracias a la utilización de electrones de alta energía como haz de iluminación de la muestra, la resolución espacial de la microscopia electrónica es mucho mayor que la que permite alcanzar la microscopia óptica.

El primer sistema de adquisición de imágenes mediante microscopía electrónica fue diseñado por E. Ruska y M. Knoll entre 1925 y 1930, obteniéndose las primeras imágenes en 1931 [42]. Actualmente, la microscopía electrónica no se refiere a un aparato o diseño específico, sino a

toda una familia de instrumentos de obtención de imágenes aumentadas de una muestra, cuyo punto en común es la utilización de un haz de electrones como sonda o iluminación.

En nuestro trabajo, concretamente, se han utilizado dos tipos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM), que más adelante describiremos con un poco más de detalle. Los esquemas de ambos microscopios tienen varios elementos comunes: un cañón de electrones como generador del haz de electrones; un sistema de lentes electromagnéticas para el enfocado del haz; uno o varios detectores, según la señal que se desea analizar, y la necesidad de que se cumplan ciertos requisitos de vacío para el perfecto funcionamiento del mismo. En la figura 2.3 se muestra un esquema los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido.

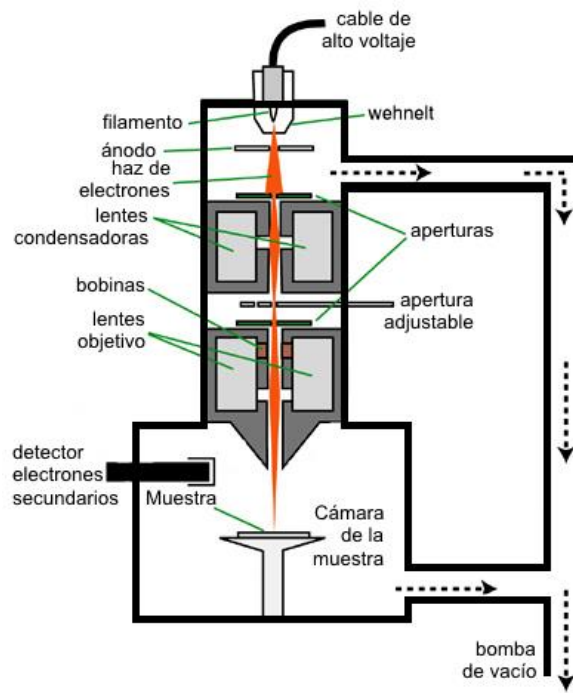


Figura 2.3. Esquema de un microscopio de barrido

Interacción del haz de electrones con la muestra

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra se produce una serie de interacciones elásticas o inelásticas que son las responsables de las señales que se utilizan para la obtención de imágenes de topografía y de otros tipos, así como el análisis espectroscópico, que nos proporcionan información muy completa de la muestra. En la figura 2.4 se presenta de manera esquemática el volumen en el que se producen estas interacciones. En este trabajo se han utilizado las señales de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (EBSD), rayos X (EDX) y catodoluminiscencia (CL).

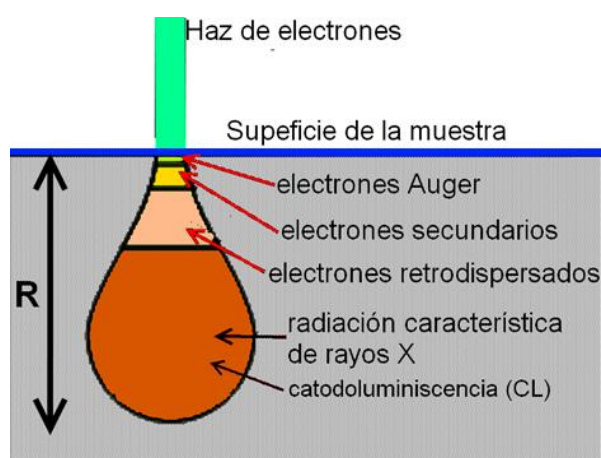


Figura 2.4. Esquema del volumen de interacción del haz de electrones y de las distintas señales que se obtienen.

El volumen de interacción del haz de electrones con un material de densidad y Z conocidos, se puede simular mediante el método de Montecarlo. En la figura 2.5, se muestra una comparativa de los tamaños del volumen de interacción realizado con el software no comercial CASINO [43]. Como se puede observar, el volumen de interacción puede modificarse mediante el aumento del potencial de aceleración de los electrones: cuanto mayor sea ese potencial mayor profundidad de penetración tendrá. En el Ga_2O_3 , el rango de penetración de los electrones varía entre 0.8 y 2.5 μm a medida que el aumenta el potencia de aceleración desde 15 hasta 30 kV.

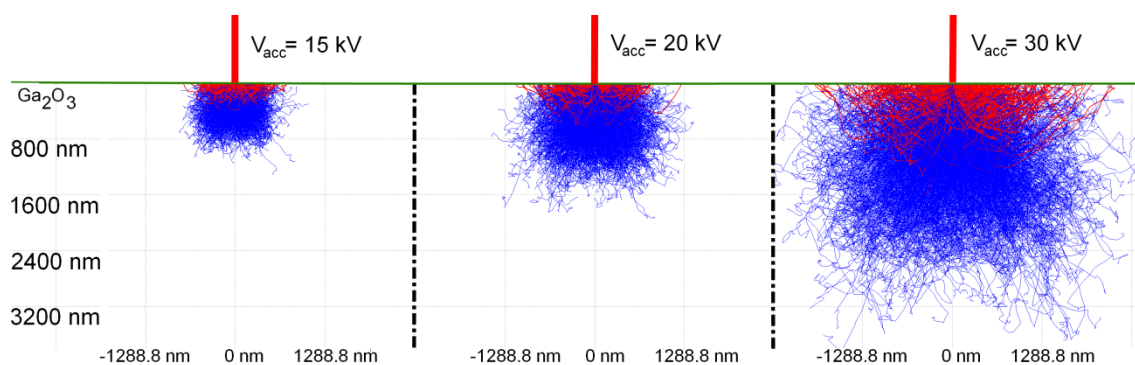


Figura 2.5. Volúmenes de interacción para varios voltajes de aceleración de los electrones.

El vacío es un requisito para evitar la dispersión de los electrones por choques con moléculas que tendrían lugar dentro de la columna, y evitar, además, la contaminación por fenómenos superficiales de adsorción. La extracción del aire se realiza mediante bombas de vacío, existiendo tres regímenes: vacío previo ($< 10^{-3}$ Torr), alto vacío ($10^{-3} - 10^{-7}$ Torr) y ultra alto vacío ($10^{-7} - 10^{-12}$ Torr). Para llegar a estos niveles de vacío se utilizan distintos tipos de bombas de vacío, entre las más comunes tenemos la bomba rotatoria, la bomba difusora, la bomba turbo-molecular o la bomba iónica.

Las imágenes de electrones secundarios mostradas en este trabajo se han adquirido mediante dos microscopios electrónicos de barrido: un Leica 440 y un FEI Inspect S. Los potenciales de aceleración de los electrones utilizados se encontraban en el rango de entre 5 y 30 keV, con intensidades de haz que iban desde las centenas de pA hasta pocos nA.

2.2.2.1. Dispersión de rayos X en energías (EDX)

Tanto el SEM como el TEM utilizan los rayos X generados en la muestra sometida al bombardeo electrónico para identificar los elementos constitutivos y su cuantificación en la muestra. En el espectro de EDX se representa la intensidad de la radiación frente a la energía de los fotones. En él se observa un espectro continuo cuyo límite en la parte de altas energías viene determinado por la energía de los electrones incidentes (voltaje de aceleración), denominándose *Bremsstrahlung*. Este fondo se

relaciona con la desaceleración de los electrones que inciden sobre la muestra. Además del *Bremsstrahlung*, se observan unos picos en el espectro cuando la energía de los electrones incidentes sobrepasa un cierto valor crítico, ionizando los electrones internos de los átomos constitutivos del material (figura 2.6(a)-(b)). Dichos picos se deben a la energía liberada al pasar un electrón de una capa más externa a la capa deficitaria y rellenar el hueco producido (figura 2.6(c)). La radiación es característica para cada átomo y capa, teniéndose distintas líneas (K, L, M...) en función de la capa en la que se produce el salto (figura 2.6(c)).

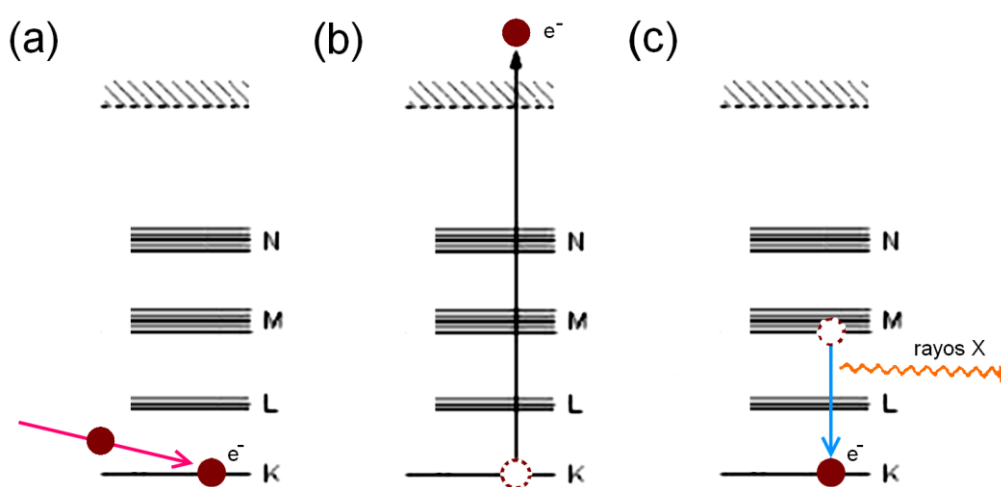


Figura 2.6. Esquema del proceso de emisión de rayos X: (a) incide un electrón, (b) arrancando y expulsando un electrón de una de las capas profundas, y (c) un electrón de otra capa superior cae a esa capa emitiendo energía en forma de rayos X.

Nuestro detector de EDX es un JEOL JXA-88900, el cual se encuentra instalado en el interior del SEM Leica 440 (figura 2.7.) y mediante software comercial se puede realizar de modo automático la corrección del *Bremsstrahlung* y la identificación de las líneas de cada elemento en el espectro obtenido

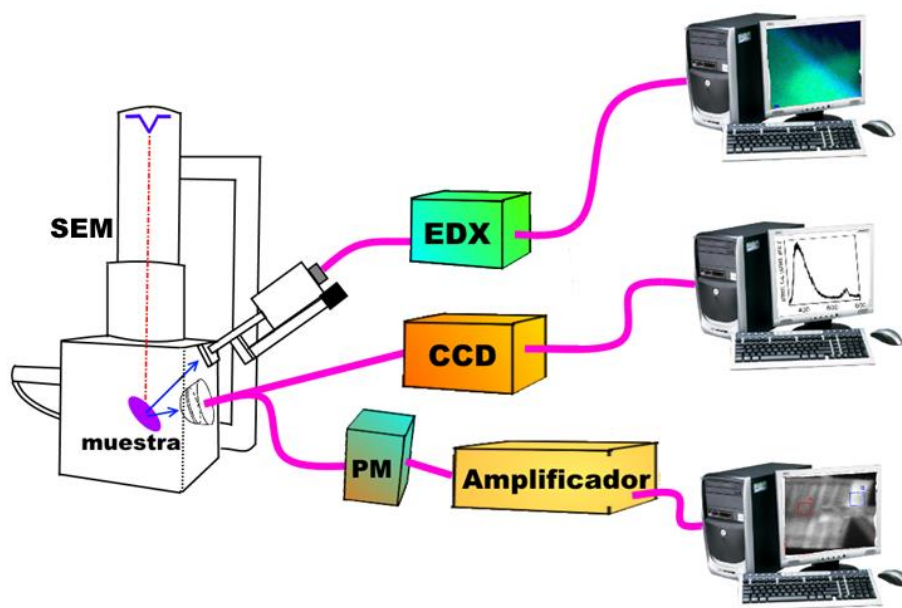


Figura 2.7. Montaje experimental utilizado para la caracterización por catodoluminiscencia y EDX de las muestras en un SEM.

2.2.2.2. Catodoluminiscencia

Algunos sólidos al ser excitados con un haz de electrones emiten luz (fotones) por encima de la radiación térmica de equilibrio, denominándose a este fenómeno *catodoluminiscencia (CL)*. Estos materiales deben tener un intervalo de energías prohibidas (*gap*) entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del orden de 1 eV. La energía de los fotones emitidos proporciona información sobre la estructura electrónica del material, siendo la intensidad de la señal muy sensible a los cambios introducidos en la estructura de bandas, los cuales se pueden producir por defectos nativos, como intersticiales o vacantes. La CL en un SEM se utiliza como técnica de análisis semi-cuantitativa, no destructiva, de gran sensibilidad y alta resolución para estudiar la presencia de niveles energéticos en el *gap*. El proceso de CL consiste en la emisión de fotones como consecuencia de la desexcitación de los pares electrón-hueco (e^-h^+) generados por el haz de electrones del SEM. Podemos dividir los mecanismos radiativos implicados en intrínsecos (transiciones banda-banda) o extrínsecos (transiciones en las que intervienen niveles introducidos por defectos nativos, impurezas o por ambos) [44], como se resume en la figura

2.8. Debido a la energía de los electrones del SEM, mucho mayor que las energías de los fotones emitidos, la emisión luminiscente obtenida se debe a todos los mecanismos emisores presentes en el material.

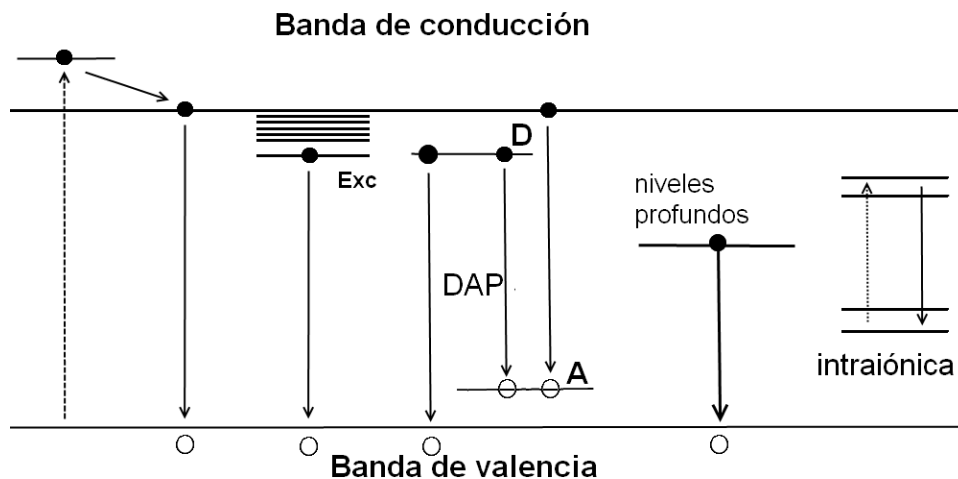


Figura 2.8. Esquema de los diferentes procesos que producen emisión luminiscente.

Los principales parámetros que influyen en la resolución espacial lateral en el modo de CL son: el diámetro del haz de electrones al incidir en la muestra, el voltaje de aceleración del SEM, la longitud de difusión y vida media de los portadores generados, el coeficiente de absorción para los fotones emitidos y la existencia o ausencia de capas superficiales no radiativas o inertes. Para estudiar el comportamiento de los mecanismos que producen la señal luminiscente, se utilizan diversos métodos, como el enfriamiento de la muestra, la variación de la profundidad de penetración de los electrones mediante la variación del potencial de aceleración, o de la densidad de excitación variando condiciones como la corriente o el enfoque del haz [44].

La luz emitida por la muestra al ser irradiada con el haz de electrones, se recoge con una lente y es llevada a través de una guía de luz a una cámara CCD, monocromador o fotomultiplicador (figura 2.7).

Al tratarse de un microscopio de barrido, el haz barre la superficie de la muestra, lo que permite adquirir imágenes de la señal de CL. Por otra parte, también se pueden adquirir espectros de CL de un área irradiada por el haz de electrones o de un punto. De ese modo, se pueden obtener espectros de CL de zonas muy localizadas de la muestra, con una alta resolución espacial. Además, haciendo pasar la señal de CL por un monocromador antes de ser detectada por el fotomultiplicador, podemos obtener imágenes monocromáticas, y con ello, se puede analizar la distribución de los centros radiativos que componen la emisión.

Para la realización de este estudio se han utilizado dos microscopios electrónicos de barrido, un Hitachi S-2500 y un Leica 440 Stereoscan, ambos equipados con un sistema de detección de señal de CL diseñado en el grupo de investigación. Para la obtención de espectros se han utilizado dos cámaras CCD, una Hamamatsu PMA-11, con un rango de 300 a 800 nm, y una Hamamatsu PMA-12 con un rango mayor, de 200 a 900 nm. En cuanto a la adquisición de imágenes monocromáticas se ha utilizado un monocromador Oriel 78215. El sistema de control de la temperatura se compone de una termo-resistencia, un termo par y un sistema de enfriamiento mediante nitrógeno líquido y gas, que permite el control de la temperatura en un rango de entre 90 y 300 K.

2.2.2.3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

En la microscopía electrónica de barrido, la difracción de electrones retrodispersados (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*), es una técnica de caracterización cristalográfica y microestructural. El EBSD puede utilizarse como identificador de los siete grupos cristalinos y nos permite la obtención de mapas de la orientación cristalina de la superficie de una muestra, el estudio de los defectos, la identificación de la fase, la observación de fronteras de grano y el estudio de la morfología, entre otras funciones [45].

Para realizar las medidas de EBSD se coloca la muestra inclinada aproximadamente 70° de la horizontal, y orientada hacia la cámara de

difracción. Se coloca una pantalla fosforescente a 90° de la pieza polar y acoplada a ella una serie de lentes y una cámara CCD, que recibirá los electrones retrodispersados de la muestra. El patrón de difracción de electrones por retrodispersión estará compuesto por las diferentes bandas de Kikuchi formadas por los electrones difractados por diferentes planos del material. Cada banda puede identificarse individualmente por los índices de Miller de los planos que la forman.

Durante la realización de esta tesis, se ha utilizado un detector de EBSD de la marca Bruker instalado en un SEM FEI Inspect S, y mediante software comercial se realiza la identificación de la estructura y del material, con su fase correspondiente.

2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión la muestra se coloca en la columna antes de la lente objetivo, permitiendo obtener imágenes de alta resolución a partir del análisis de electrones de alta energía que atraviesen la muestra (figura 2.9). La muestra deberá ser lo suficientemente delgada para ser atravesada por los electrones (50 – 100 nm). Con el TEM logramos información en el espacio real e información en el espacio recíproco mediante la difracción de electrones de un área seleccionada (SAED). Los electrones transmitidos son desviados un cierto ángulo. Como resultado, se produce una difracción que da lugar a un patrón de puntos en la pantalla, cada uno de los cuales cumple la condición de difracción definida por la estructura cristalina, lo que nos permitirá identificarla. Gracias a la alta resolución (HRTEM) se ha analizado la calidad cristalina de las nanoestructuras y otros datos de interés, como la dirección de crecimiento. La combinación de la difracción de electrones y los diversos modos de formación de imágenes permite al TEM proporcionarnos una amplia información de la red cristalina y de los posibles defectos presentes en el material estudiado.

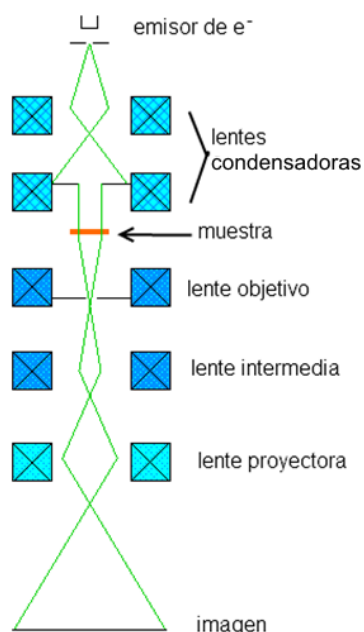


Figura 2.9. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

En la caracterización de nuestras muestras se utilizaron los microscopios de transmisión pertenecientes al Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. Concretamente los microscopios utilizados fueron un JEOL JEM 2100 y un JEOL JEM 3000F, que operan a 200 y 300 keV, respectivamente. Para el análisis en el TEM las micro- y nanoestructuras se colocaron en una rejilla de Cu recubierta con una membrana de C. Para depositar las estructuras en las rejillas, previamente se introdujeron en un tubo de ensayo con pentanol y llevado el conjunto a ultrasonidos para separar las diferentes estructuras. Posteriormente, con un cuentagotas, se depositó una gota en la rejilla, en la cual quedaron las estructuras después de secarse el pentanol.

2.2.4. Microscopia óptica confocal

En microscopía óptica convencional se obtienen imágenes con alta degradación de contraste y resolución, debido a que la señal le llega al observador también desde zonas por encima o por debajo del plano de enfoque. En cambio el microscopio confocal elimina la señal procedente de los planos fuera del foco. Concretamente, el principio de la microscopia

confocal está basado en la presencia de una apertura (*pinhole*) que bloquea cualquier señal procedente de planos fuera de foco (figura 2.10).

El éxito de esta técnica reside en la amplia oferta de ventajas que ofrece frente a la microscopia óptica tradicional: obtención de imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal, y la posibilidad de obtención de secciones ópticas a diferentes alturas que permiten construir un modelo tridimensional para su estudio.

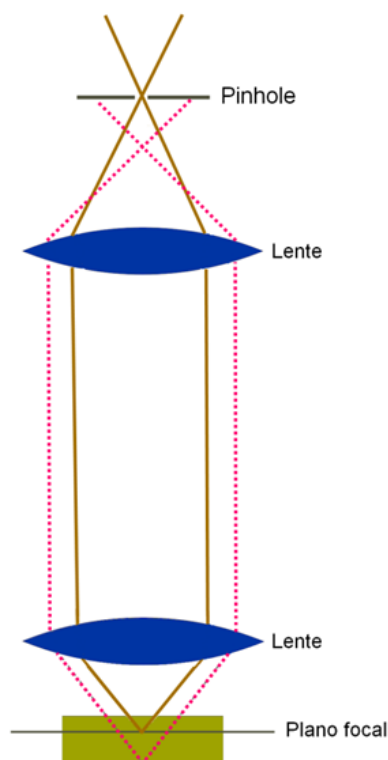


Figura 2.10. Esquema básico de un microscopio confocal.

Durante esta tesis se ha utilizado un microscopio confocal (Horiba Jobin Yvon LabRam HR800) con monocromador y detector de luz que permiten realizar medidas de micro-Raman y micro-PL confocal. La excitación se obtiene con un láser He-Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$). En los puntos siguientes se describen en qué consisten estas técnicas de análisis.

2.2.4.1. Espectroscopia Raman

Mediante la espectroscopia Raman se analiza el espectro vibracional (de fonones) de la muestra. Es una técnica no destructiva y puede realizarse sin necesidad de preparar la muestra de un modo especial. Los espectros son característicos de cada cristal, aunque la presencia de ciertos defectos puede modificar el espectro, por lo que esta técnica permitirá realizar su análisis y proporcionarnos información composicional local de la red.

La constante de fuerza de los enlaces de los átomos, la masa de los átomos y la geometría molecular determinan las frecuencias de vibración y el movimiento relativo de los átomos. Se pueden obtener diferentes tipos de vibraciones, en función de los grados de libertad del sistema: vibraciones de alargamiento simétricas (ν_s) y anti-simétricas (ν_a), vibraciones de deformación (δ), torsión (τ), retorcimiento (t), mecimiento (r), balanceo (w), en plano (i_p), fuera de plano (o_p) y vibración de red completa (*skel.*). Además de traslaciones (T) y rotaciones (R) de las cadenas de átomos o de la molécula. En la figura 2.11 se puede observar un ejemplo de algunos de estos movimientos vibratorios.

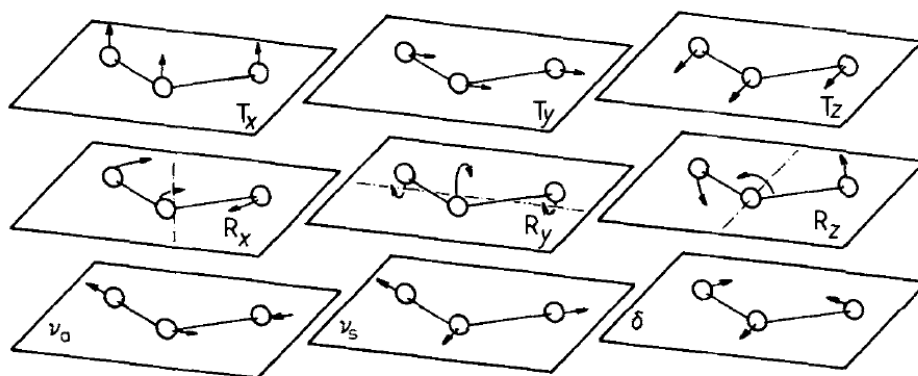


Figura 2.11. Figura extraída de *Infrared and Raman Spectroscopy* [46].

En un espectro Raman se representa la dispersión Raman, su intensidad frente a la energía (en cm^{-1}). Para analizar el espectro Raman de

un material, se debe conocer el número de modos Raman permitidos y sus simetrías.

Mediante la caracterización local Raman, se puede determinar la calidad cristalina, la estructura y la orientación de nanoestructuras [46]. En concreto:

- Cada fase de una misma sustancia presenta un espectro característico.
- La variación del ancho de línea se puede asociar a dañado o cierto desorden. Esto se produce por amortiguación de los fonones o cambios en las reglas de conservación de momento del proceso Raman.
- La intensidad y la frecuencia de las bandas de fonones detectados por espectroscopia Raman indican el grado de aleación de un material ternario.

2.2.4.2. Fotoluminiscencia (PL)

Como ya hemos explicado, ciertos materiales al ser irradiados emiten luz. La fotoluminiscencia excita el material con luz (fotones), a diferencia de la catodoluminiscencia, en que se irradia la muestra con un haz de electrones. Cuando los fotones de energía adecuada inciden sobre el material, se produce una absorción de los mismos creando excitaciones electrónicas mediante pares electrón-hueco ($e^- - h^+$). Estas excitaciones se relajan, volviendo los electrones a estados de menor energía y generando fotones que producen la emisión de luz del material. Esta técnica no destructiva, nos aporta información óptica y electrónica, permitiéndonos estudiar los estados electrónicos, presentes en la banda de energías prohibidas, pues es altamente sensible a ellos [47].

Se ha utilizado el microscopio confocal, anteriormente descrito, para realizar espectros e imágenes de μ -PL. Este microscopio posee la capacidad de adquirir los espectros de μ -PL en un punto diferente del de excitación, lo

que se ha utilizado para el análisis del comportamiento de guía de onda y cavidad resonante de las estructuras.

Para el estudio de tierras raras, las medidas de PL se han realizado en el Departamento de Física Aplicada II de la Univesidad del País Vasco. En este caso concreto, se ha utilizado un oscilador paramétrico óptico (OPO) láser Ekspla 342B, centrado en 248.0 nm (± 0.1 nm), y la señal se ha adquirido con un espectrómetro CD900 de Edimburg Instruments. Utilizando un circuito cerrado de He líquido, se han podido realizar medidas a diferentes temperaturas, desde 300 K a 10 K.

2.2.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, ESCA)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*), también conocida como espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), es una técnica analítica que permite obtener información de la composición química de las superficies de los materiales [48]. En el análisis de la superficie mediante XPS, se irradia la superficie de la muestra con un haz monocromático de rayos X blandos (de baja energía, unos 700 eV por fotón) y se analiza la energía de los electrones emitidos. Los electrones emitidos tienen energías cinéticas dadas por: $KE = h\nu - BE - \phi_S$, donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico del que escapa el electrón y ϕ_S es la función de trabajo del detector [49]. En la figura 2.12(a) se muestra un esquema del fenómeno que se produce.

El sistema de XPS que hemos utilizado utiliza luz sincrotrón y permite realizar medidas XPS con resolución espacial de unos 200 nm. El esquema general de detección se muestra en la figura 2.12(b). El espectrómetro de

electrones registrará el número de electrones en función de su energía cinética.

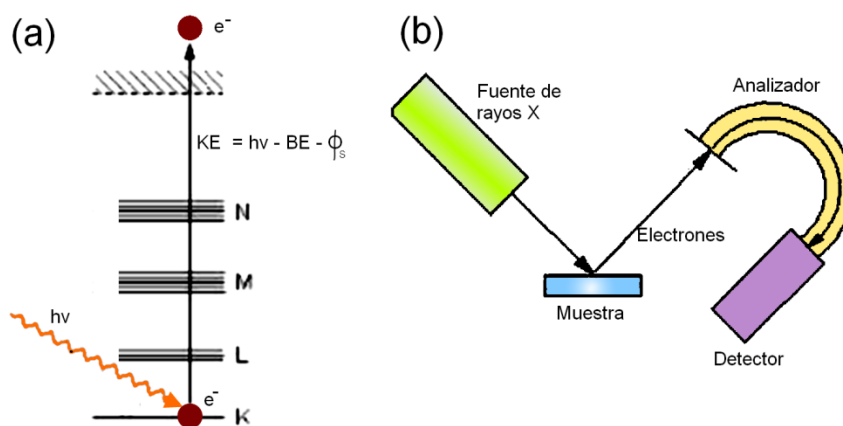


Figura 2.12. (a) Esquema de emisión de fotoelectrones y (b) esquema del sistema de medida de XPS.

A partir de los espectros obtenidos, podemos tener acceso a una gran cantidad de información sobre la composición de nuestros materiales, el estado de oxidación de los elementos, y la banda de valencia. Las imágenes y espectros de XPS presentados en este trabajo se han obtenido en la línea ESCA Microscopy del sincrotrón Elettra de Trieste (Italia), durante dos estancias breves realizadas en Junio y Noviembre de 2011 [núm. de propuestas: 20105210 (Jun.2011) y 20110325 (Nov-Dic. 2011)].

2.2.6. Medidas de resistividad eléctrica.

Para el estudio de la resistividad eléctrica de las nanoestructuras de manera individualizada, éstas se han depositado sobre un portamuestras que asegura el total aislamiento eléctrico de las nanoestructuras. Concretamente el portamuestras está compuesto por capas de cobre, vidrio y poliamida (figura 2.13). La poliamida nos garantiza un buen aislamiento térmico y eléctrico (tiene una resistencia de $R \sim 10^{20} \Omega$, muy superior a la resistencia del Ga_2O_3). Posteriormente se han contactado los extremos de la estructura con plata, e hilos de Au con los electrodos de Sn/Cu donde se aplicaba la diferencia de potencial.

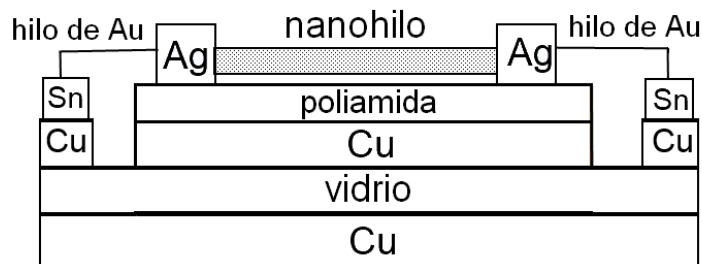


Figura 2.13. Esquema del portamuestras utilizado para las medidas de conducción eléctrica.

Este conjunto se ha introducido posteriormente en una caja de Faraday, para evitar la influencia de campos electromagnéticos externos y para el aislamiento de ruido eléctrico que introducía el entorno. Las curvas características corriente-voltaje (I-V) se han obtenido mediante un amplificador Keithley 6517 Electrometer/Higher resistance system y Keithley 6514 source-meter.

Para el estudio de la evolución de las curvas I-V con la variación de temperatura y la obtención de la energía de activación de la conductividad eléctrica, el portamuestras con el hilo ha sido introducido en una cámara de vacío y conectado de manera externa a un *heater* que nos permitía aumentar la temperatura.

2.2.7. Fotocorriente

La fotocorriente (*photocurrent*, PC) es un fenómeno similar al efecto fotoeléctrico, en el cual se obtiene un aumento de la corriente eléctrica debida a los portadores de carga libres generados por la absorción de luz. Este efecto es bastante común en semiconductores y fue observado por primera vez en 1873 por W. Smith [50]. Se conocen dos tipos de PC, llamadas primaria y secundaria. La primaria es directamente proporcional a la intensidad de la luz aplicada y son necesarios bajos campos eléctricos. En cambio, la secundaria, es más compleja en su origen, depende del valor de la corriente de polarización aplicada, obteniéndose una variación no lineal a altas intensidades de luz y campo eléctricos.

Esta técnica se ha convertido en una herramienta bastante utilizada de caracterización óptica y eléctrica de los materiales [51, 52], ya que, normalmente, no requiere un equipamiento costoso. Se puede trabajar de dos maneras diferentes: mediante la excitación continua con luz (fotocorriente directa, DPC) o mediante excitación con luz pulsada (fotocorriente alterna, APC). Para este último caso, es necesario utilizar un amplificador tipo *lock-in*, con lo que se obtiene una reducción considerable del ruido en la señal, así como de la llamada corriente oscura. En este método obtenemos información adicional sobre el tiempo de respuesta de la muestra respecto de la frecuencia de modulación, concretamente, sobre el transporte intrínseco de la muestra. El comportamiento de la señal de la fotocorriente fue descrito por A. Erlacher *et al.* [53] mediante la siguiente expresión:

$$I_{ph}(h\nu) \propto (1 - \exp[-\alpha(h\nu)d]) - \frac{\alpha(h\nu)L(1 - \exp[-\alpha(h\nu)d + 1/L])}{(1 + \tau_{sr}/\tau_b)(1 + \alpha(h\nu)L)} \quad (\text{ec.2.1})$$

donde $I_{ph}(h\nu)$ es la fotocorriente a una energía particular, α es el coeficiente de absorción a esa energía, I_0 es la intensidad de la energía incidente en la superficie, el coeficiente $I_0/\hbar\omega$ es el flujo de fotones, L es la longitud de penetración de la luz, d el espesor de la muestra, y τ_{sr}/τ_b es la relación entre los tiempos de recombinación entre la superficie y el interior de la muestra. Esta ecuación describe la dependencia de la señal con la absorbancia (primera parte de la ecuación) y las pérdidas que se producen por la recombinación superficial de los portadores generados por la luz (segunda parte de la ecuación).

Para estudiar la fotorrespuesta eléctrica de las nanoestructuras obtenidas en este trabajo, se realizó el montaje experimental presentado en la figura 2.14. La nanoestructura es excitada con luz proveniente de una lámpara de Xe tipo arco. Mediante un dispositivo mecánico que interrumpe periódicamente el paso de la luz (*chopper*), se obtienen pulsos de luz en un rango de frecuencias de 16 a 325 Hz y los pulsos de luz son focalizados en la entrada de un monocromador. A la salida, los pulsos de luz monocromáticos

se enfocan en la nanoestructura, la cual es polarizada con un valor fijo de voltaje. La longitud de onda de la luz monocromática de excitación se varía de 200 a 450 nm (6.2 – 2.76 eV). Para amplificar la señal de salida de la nanoestructura se utilizaron diferentes preamplificadores, según la resistividad del material bajo estudio: un Low-frequency voltage amplifier serie DLPVA variable gain 100 kHz de FEMTO®, un variable gain photoreceiver – fast optical power meter serie OE-200 de FEMTO® o un Keithley 428 Current Amplifier. La corriente o el voltaje de salida amplificadas son medidos mediante un Stanford research system Model SR830 DPS Lock-In Amplifier. Para la corrección de la señal obtenida se utilizó la calibración aportada por el propio manual de la empresa fabricante de la lámpara (Newport®).

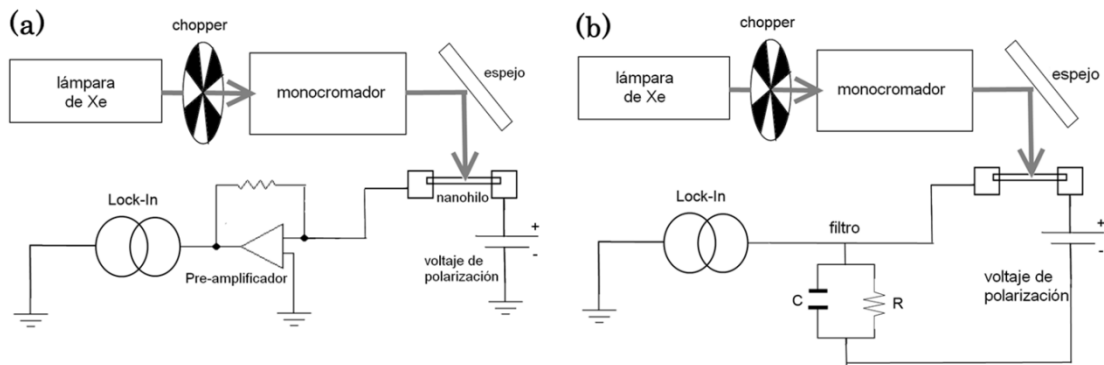


Figura 2.14. Esquema del montaje experimental realizado para el estudio de la fotocorriente de una nanoestructura son (a) con pre-amplificador o (b) con filtro RC y sin amplificador.

Las medidas de fotocorriente nos permiten estudiar la fotoconductividad de un material y su viabilidad como fotodetector. Para ello, se estudió la capacidad de respuesta (*responsivity*, R_λ) que se define como la corriente por unidad de potencia de la luz incidente, y la eficiencia cuántica (*quantum efficiency*, QE) [54]. La capacidad de respuesta está dada por la ecuación $R_\lambda = I_p / PS$, donde I_p es la fotocorriente (corriente obtenida cuando la muestra es iluminada), P es la intensidad de la luz y S es el área efectiva iluminada. La eficiencia cuántica relaciona el número de portadores que circulan a través del fotodetector por fotón absorbido y unidad de tiempo, resultando esta eficiencia crítica para la evaluación de dispositivos

fotosensibles, debido a que estudia la eficiencia del transporte de electrones y la recolección de portadores. Una alta QE se puede relacionar con una alta eficiencia y puede expresarse mediante la siguiente ecuación: $QE = hcR_{\lambda}/e\lambda$, en la cual h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, R_{λ} la capacidad de respuesta, e la carga del electrón y λ es la longitud de onda de la luz incidente.

Estas medidas de PC y las de resistividad se han llevado a cabo bajo la supervisión de la prof. Anna Cavallini en la universidad de Bologna, gracias al programa de Estancias Breves en el marco de becas de Formación del Personal Investigador (FPI) del Ministerio de Economía y Competitividad español.

2.2.8. Emisión de campo

El *efecto de emisión de campo* (en inglés, *field emission*, FE) es otra de las principales propiedades físicas de interés que presentan las nanoestructuras, debido a su aplicación comercial en la nanoelectrónica. La emisión de campo (FE), también conocida como *efecto túnel de Fowler-Nordheim*, es una variante del efecto túnel cuántico [12] para campos eléctricos muy elevados. En el fenómeno de la emisión de campo, los electrones son arrancados de una superficie conductora por la acción de un campo eléctrico suficientemente elevado. Las nanoestructuras alargadas, concretamente los nanohilos [55], presentan la gran ventaja de tener tiempos de encendido cortos en comparación con los materiales masivos.

En nuestro estudio, la superficie conductora será un nanohilo de óxido de galio que actúa como cátodo, el vacío actúa como barrera y los electrones son recogidos por un ánodo, una placa de cobre. Este efecto depende fuertemente del campo aplicado y del elemento usado como ánodo, así como del material utilizado como cátodo y de su morfología, además de la distancia entre ánodo y cátodo.

Matemáticamente, el comportamiento de FE se caracteriza por la *ecuación de Fowler-Nordheim*, la cual describe el comportamiento de la

densidad de corriente (J) producida en función del campo eléctrico aplicado (E) [25]. Esta expresión viene definida por:

$$J = \left(\frac{A\beta^2 E^2}{\phi} \right) \exp \left(-\frac{B\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E} \right) \quad (\text{ec.2.2})$$

$$J = I/S \text{ (mA/cm}^2\text{)}, \quad E = V/d \text{ (V/}\mu\text{m)}$$

donde A y B son constantes tabuladas, cuyos valores son $1.54 \cdot 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$ y $6.83 \cdot 10^3 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, respectivamente; Φ la función de trabajo del material y β , que se conoce como factor de aumento de campo, es un factor puramente geométrico. β se expresa como la relación entre la altura h y el radio de curvatura r del hilo emisor ($\beta=h/r$). Podremos deducir de la expresión que, cuando el campo eléctrico sea inferior a un determinado valor umbral, la corriente inyectada es despreciable para valores de V similares a la función de trabajo (varias décimas de eV). En cambio, para valores superiores, la corriente aumenta fuertemente. Los valores umbrales que caracterizarán el comportamiento emisoro serán: el denominado valor de campo de encendido (*turn-on field*) y el valor de campo umbral (*threshold field*), que son los campos eléctricos requeridos para producir densidades de corriente de $10\mu\text{A.cm}^{-2}$ y 10mA.cm^{-2} , respectivamente. Para el caso de aumento fuerte de corriente, la representación gráfica de $\ln(J/E^2)$ frente a $1/E$ debe ajustarse a una recta cuya pendiente sea $-B\Phi^{3/2}/\beta$.

El efecto de emisión de campo es aprovechado para la fabricación de filamentos emisores de corriente a temperatura ambiente, denominado cátodo frío, donde los electrones son emitidos desde una punta metálica muy fina sometida a un campo eléctrico muy elevado. Hasta ahora, las técnicas de fabricación utilizadas para la obtención de puntas emisoras de campo (de tipo *top-down*), resultan muy caras y difíciles de producir. Entre ellas se encuentran la fotolitografía, la litografía de haz de electrones y el *etching* (procesos de ataque químico). Recientemente, han aparecido numerosos trabajos [55, 56] basados en métodos de fabricación tipo '*bottom-up*' (de abajo hacia arriba) de nanoestructuras unidimensionales con orientación vertical. Entre los materiales considerados como interesantes para su

aplicación en la emisión de campo se encuentran los nanotubos de carbono (CNTs), semiconductores de gap ancho, nanohilos metálicos y varios óxidos semiconductores como In_2O_3 , ZnO , SnO_2 y Ga_2O_3 . [56]

Durante esta tesis se ha puesto a punto el sistema de medida de emisión de campo, dentro de la cámara de vacío de un SEM. Las bondades que ofrece este sistema son varias: se tiene un alto control de la distancia entre la punta del hilo que se estudia y el ánodo de Cu, un total aislamiento de los campos electromagnéticos externos y se evita la adsorción de gases al trabajar en vacío.

Para la medición del efecto campo se utilizaron dos placas de cobre de 1 cm de diámetro aproximado. Sobre una de ellas se colocaron las nanoestructuras (siendo éstas las que actuaron como cátodo en nuestro sistema) sobre una gota de pintura de plata. Ambas placas se colocaron en el interior de la cámara de vacío del SEM FEI Inspect S. El cátodo fue conectado a una fuente que proporcionó el voltaje aplicado y el ánodo se conectó a un amplificador que nos proporcionó el valor de corriente de salida. Todo el sistema de medida conformado por fuente y medidor, fue controlado por un software que tomó los valores de corriente para un rango de voltaje de entrada concreto y los registró en un intervalo de tiempo definido por nosotros. En la figura 2.15 se muestran los esquemas que resumen el montaje experimental utilizado para la medición de las propiedades de emisión de campo, en particular la colocación de las nanoestructuras y el sistema de medición.

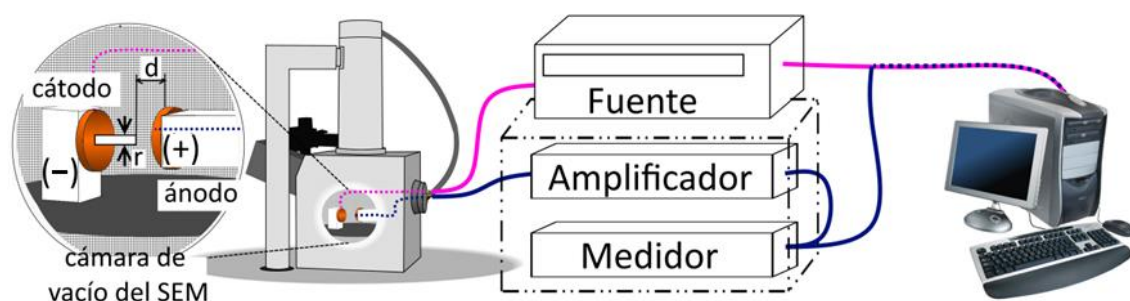


Figura 2.15. Esquema del montaje experimental utilizado para la caracterización de la emisión de campo y conductividad de las nanoestructuras de óxido de galio.

Concretamente, para la medición del efecto campo se utilizó un Keithley 2400 SourceMeter como fuente de voltaje y un Agilent 34401 como medidor de corriente.

Capítulo Tres

Estudio de la influencia del dopado en la morfología y microestructura cristalina de nanoestructuras de óxido de galio



En este capítulo se recoge un amplio estudio micro- y nanoestructural del β -Ga₂O₃ sin dopar y dopado con diferentes impurezas. Se analizará cómo la introducción de impurezas dopantes durante el crecimiento, así como el ajuste de parámetros como duración, temperatura y flujo de gas, permite obtener un determinado tipo de morfología. Este estudio nos permitirá optimizar los métodos de crecimiento en función de las necesidades y aplicaciones nanotecnológicas del β -Ga₂O₃.

A lo largo de este capítulo, se detallará la obtención y caracterización de los diferentes tipos de nanoestructuras de β -Ga₂O₃. La caracterización morfológica, tanto de las muestras no dopadas como de las dopadas, se ha llevado a cabo mediante la combinación de diferentes microscopías electrónicas (SEM y TEM). Además, el análisis estructural se ha completado con medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de rayos X (XRD), difracción de electrones (SAED en el TEM y EBSD en el SEM, respectivamente); el análisis químico se ha realizado mediante EDX y XPS, y el estudio del comportamiento vibracional

del material se ha llevado a cabo mediante espectroscopia Raman en un microscopio confocal.

3.1. Morfología y caracterización estructural de las nanoestructuras de óxido de galio sin dopar

Durante el desarrollo de este trabajo, se han obtenido diversas estructuras a escala micro- y nanométrica (microplacas, nanohilos, nanocintas,...) de β -Ga₂O₃. El mecanismo de crecimiento es un proceso vapor-sólido (VS), sin la necesidad de un catalizador durante el proceso de crecimiento, como se ha descrito en el capítulo 2.

Para el crecimiento de las estructuras, se han utilizado pastillas de Ga₂O₃ de aproximadamente 7 mm de diámetro y 2 mm de altura que actúan como sustrato y, en ciertos casos, como precursor. Las pastillas se fabrican mediante la compactación de polvos de Ga₂O₃ de pureza 99.999%.

3.1.1. Nanohilos y nanocintas.

Las morfologías más habituales de nanoestructuras de β -Ga₂O₃ sin dopar son las de tipo nanohilo y nanocinta, que se obtienen utilizando como precursor galio metálico sobre la pastilla de polvo de óxido de galio compactado, utilizada como sustrato. El estudio de sus propiedades servirá de referencia al analizar las estructuras de óxido de galio dopadas.

Las nanoestructuras se han crecido sobre las pastillas de Ga₂O₃ en un horno tubular horizontal, como se muestra en la figura 3.1. Este proceso de calentamiento se llevó a cabo en una única etapa a 1150 °C durante 10 horas, bajo un flujo de argón de 0.8 l/min. Tras el tratamiento, se observa a simple vista una capa semejante a una madeja de hilos blancos sobre la superficie de la pastilla.

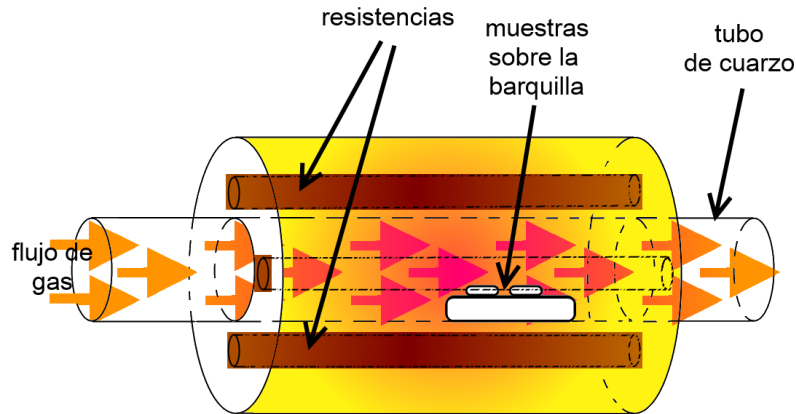


Figura 3.1. Horno tubular horizontal utilizado para el crecimiento de las muestras.

Mediante las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se ha podido constatar la gran cantidad de nanoestructuras obtenidas por toda la superficie de la pastilla y que las nanoestructuras con forma de hilos alcanzan longitudes comprendidas entre decenas y centenas de micras, incluso algunas pueden alcanzar los milímetros de longitud. Por otro lado, sus diámetros van desde las decenas a las centenas de nanómetros. En la figura 3.2 se muestra una imagen representativa de las nanoestructuras (nanocintas y nanohilos) crecidas sobre la superficie del sustrato de óxido de galio.

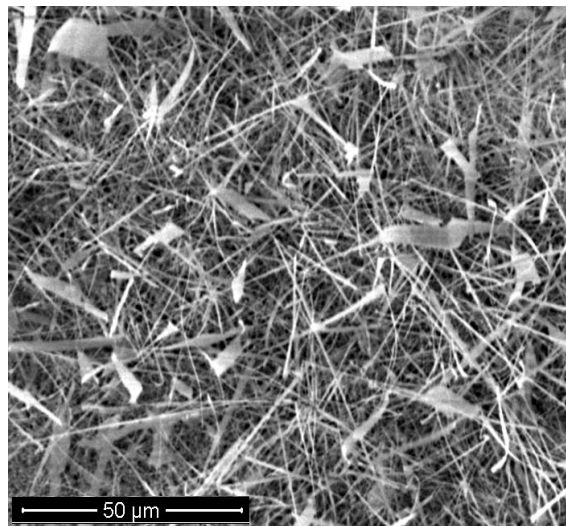


Figura 3.2. Imagen de SEM representativa de nanoestructuras de Ga₂O₃ no dopadas

El análisis mediante XRD (figura 3.3) demuestra que los nanohilos presentan la fase monoclinica de óxido de galio (β -Ga₂O₃). Es bien sabido que las muestras de Ga₂O₃ obtenidas a temperaturas mayores de 800 °C presentan esta fase, por lo que este resultado era de esperar.

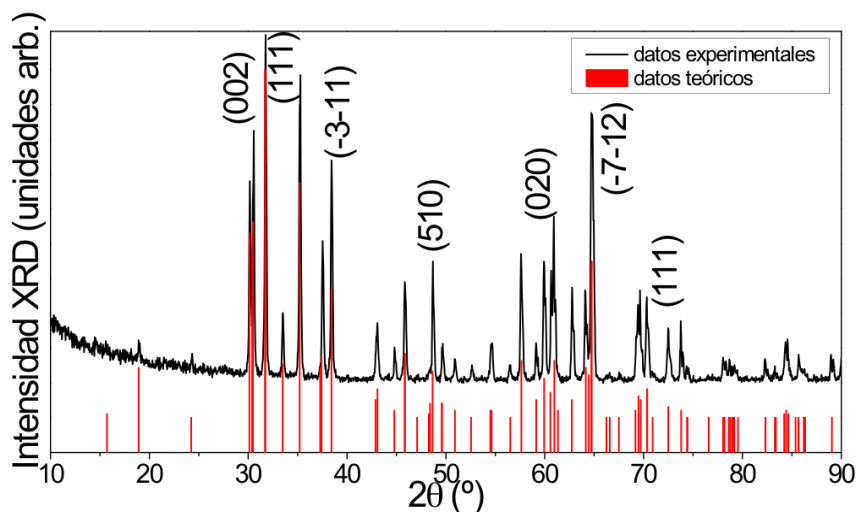


Figura 3.3. Espectro de XRD realizado a un conjunto de nanoestructuras de Ga₂O₃ no dopadas.

Con el objetivo de analizar la microestructura cristalina, presentamos los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanohilos y nanocintas. La figura 3.4(a) presenta un nanohilo representativo de la muestra, obtenida con TEM, en la que se puede observar que su anchura es del orden de 100 nm. La figura 3.4(b) muestra una imagen de HRTEM de esta estructura, en la que se aprecian las proyecciones de las columnas de átomos alineados en la dirección del haz de electrones incidentes. El análisis de esta imagen confirma la estructura monocristalina del nanohilo y la ausencia de defectos extensos. Además, a partir de la misma también hemos obtenido la dirección de crecimiento del nanohilo. El eje de zona es [100], como se confirmó con el patrón de difracción de electrones (SAED) mostrado en el detalle de la figura 3.4(b) y la dirección de crecimiento es paralela al eje b, [010].

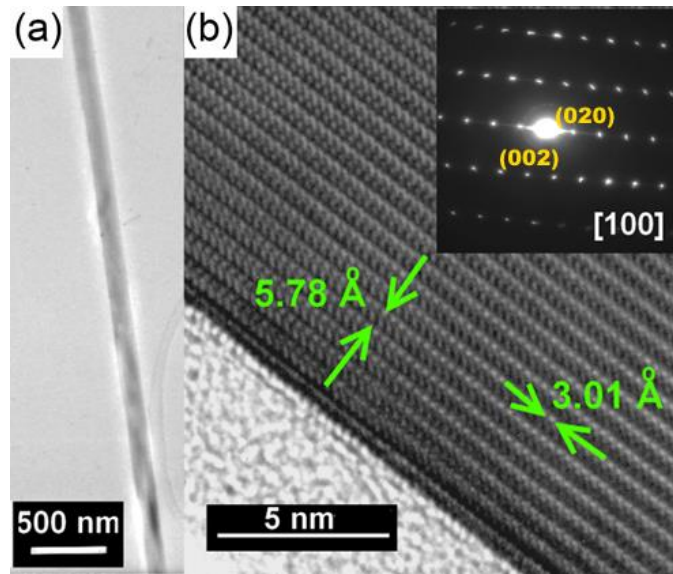


Figura 3.4. (a) Imagen TEM de un nanohilo no dopado, (b) imagen HRTEM de una zona representativa del hilo. En el recuadro se muestra el patrón SAED de esa misma zona.

La figura 3.5 muestra una nanocinta representativa. Mediante SAED, se obtuvo que el eje de zona es $[110]$, la imagen de HRTEM se mostró que la dirección de crecimiento es paralela a la dirección de crecimiento es $[001]$, puesto que la distancia entre planos (5.78 \AA) es la correspondiente al parámetro de red c de la estructura monoclinica del Ga_2O_3 .

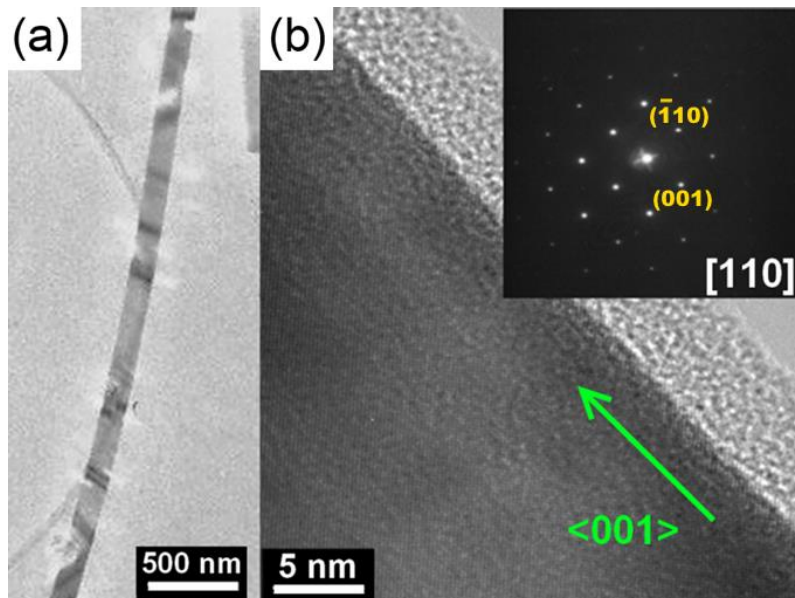


Figura 3.5. (a) Imagen TEM de una nanocinta no dopada, (b) imagen HRTEM de una zona representativa de la cinta. En el recuadro se muestra el patrón SAED de esa misma zona.

Las imágenes de HRTEM de ambas estructuras demuestran que los nanohilos y nanocintas de Ga_2O_3 presentan una alta calidad cristalina y unas superficies lisas.

Asimismo, hemos llevado a cabo una caracterización química de las nanoestructuras no dopadas, mediante espectroscopia de fotoemisión (XPS). Mediante esta técnica se puede obtener información química muy local, a nivel del enlace, de las nanoestructuras. Las medidas fueron obtenidas en el sincrotrón Elettra de Trieste, en la línea ESCA microscopy. En la figura 3.6 se presentan los espectros XPS representativos de un nanohilo. Las energías corresponden a los orbitales 3d del Ga y 1s del O. La calibración en energías se realizó mediante la fijación de la energía de enlace (BE) del C 1s en 284.8 eV [57]. En el espectro correspondiente al Ga 3d (figura 3.6(a)) hemos obtenido un pico principal centrado en 20.54 eV, que se corresponde al Ga^{3+} en el enlace Ga-O, y una banda débil a menores energías (19.33 eV) [58, 59]. La energía del enlace de un orbital depende del entorno cristalino. Así, en la literatura se pueden encontrar los valores de energía de enlace del Ga^{3+} en función del compuesto al que pertenece. Concretamente, en el caso del Ga_2O_3 se ha tabulado que el valor de enlace para el Ga 3d es de 20.5 eV [58, 59], además, se han observado bandas asociadas a pequeñas cantidades de una impureza (posiblemente Ga metálico) centradas en 19.28 o 18.84 eV. Por tanto, nuestra banda en 19.3 eV podría asociarse a pequeñas cantidades de Ga metálico que quedan del proceso de oxidación que produce la formación de los nanohilos, o asociarse a sub-óxidos de galio formados en la superficie. En el espectro correspondiente al O 1s (figura 3.6(b)) se obtienen dos bandas centradas en 531.88 y 533.45 eV, respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados en la literatura sobre el oxígeno en otros óxidos [60]. Para óxidos metálicos, la banda de menor energía se asocia, por norma general, al enlace metal-oxígeno (en nuestro caso, al enlace Ga-O-Ga). En cambio, la banda de mayor energía se asigna a compuestos del tipo hidróxido (OH)/ oxígeno absorbido (O_2)²⁻, aunque puede deberse también a agua absorbida [61]. Las imágenes de XPS (no mostradas) adquiridas con

las energías de enlace de los orbitales Ga 3d, O 1s ó C 1s, no revelan ningún tipo de cambio local en las nanoestructuras.

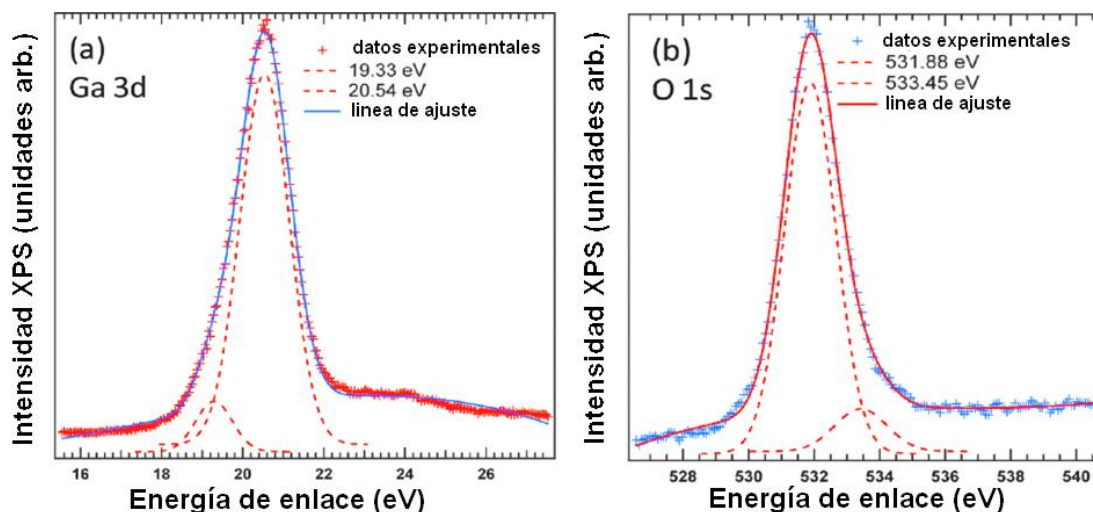


Figura 3.6. Espectros XPS de alta resolución correspondientes a los orbitales (a) Ga 3d y (b) O 1s de un nanohilo de Ga_2O_3 no dopado.

De estos resultados deducimos que la composición de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es químicamente uniforme y que el proceso de oxidación del galio metálico ha sido completo, dando lugar a la formación de las nanoestructuras de óxido de galio.

Por último, la caracterización química y microestructural se completó con medidas de espectroscopia Raman. La figura 3.7 muestra el espectro Raman local de una nanoestructura característica de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopada. El espectro obtenido es similar a los descritos en la literatura para el material masivo [62, 63], observándose los picos 169, 200, 318, 346, 416, 475, 627, 657 y 765 cm^{-1} . La estructura del cristal de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ consiste en una doble cadena de octaedros GaO_6 , unidos por tetraedros GaO_4 (ver figura 1.6 de esta tesis) [63]. Por lo tanto, tenemos la existencia de dos posiciones no equivalentes para los cationes Ga^{3+} : Ga_I (coordinación tetraédrica) y Ga_II (coordinación octaédrica y mayor distancia de enlace Ga-O). Dohy *et al.* [63], de manera experimental y teórica, estudiaron los modos de vibración para un cristal de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, obteniéndose 15 modos de vibración. Dividieron los modos de vibración del espectro Raman en tres regiones: una zona de baja frecuencia (menos de 200 cm^{-1}), una región de alta frecuencia (más de 600 cm^{-1}) y una

región intermedia (entre 300 y 600 cm^{-1}). Estas tres regiones se identificaron con diferentes modos de vibración. Los modos observados en los espectros Raman de nuestros nanohilos y nanocintas sin dopar coinciden básicamente con los publicados por Dohy *et al.* [63] y otros trabajos sobre Raman en $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, podemos considerar el espectro Raman de la figura 3.7 como el espectro de referencia de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a lo largo del trabajo.

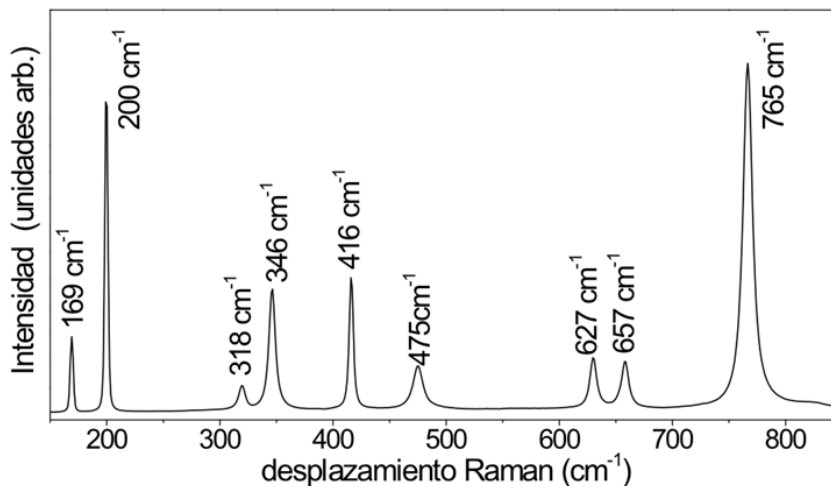


Figura 3.7. Espectro Raman característico de una nanoestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado.

3.1.2. Crecimiento organizado de nanohilos.

Para la obtención de un crecimiento organizado de nanoestructuras a partir de Ga_2O_3 , el precursor utilizado fue óxido de galio compactado en forma de pastilla, que a su vez actuó de sustrato. En este caso, el tratamiento térmico fue escalonado: una primera etapa a 1500 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas y una segunda a 1350 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas, con un flujo de argón de 2 l/min. En este caso, se observó la formación de micro- y nanocristales sobre la superficie.

En la figura 3.8 se muestran imágenes SEM de electrones secundarios de las micro- y nanoestructuras obtenidas según el modo descrito en el párrafo anterior. La morfología es bastante diferente a la que presentan las estructuras crecidas con precursor de galio metálico. El resultado ha sido la

formación de unas microestructuras de tipo prisma rectangular de varias decenas de micras de dimensión y el crecimiento de nanohilos cortos, algunos de ellos de tipo aguja, en ciertas caras de dichas microestructuras. Este crecimiento de los nanohilos se produce durante el segundo tratamiento térmico a menor temperatura (1350 °C durante 10 h) al que se somete la muestra [64]. Los nanohilos obtenidos de este modo tienen dimensiones laterales que rondan las decenas y centenas de nanómetros y longitudes de unas pocas micras.

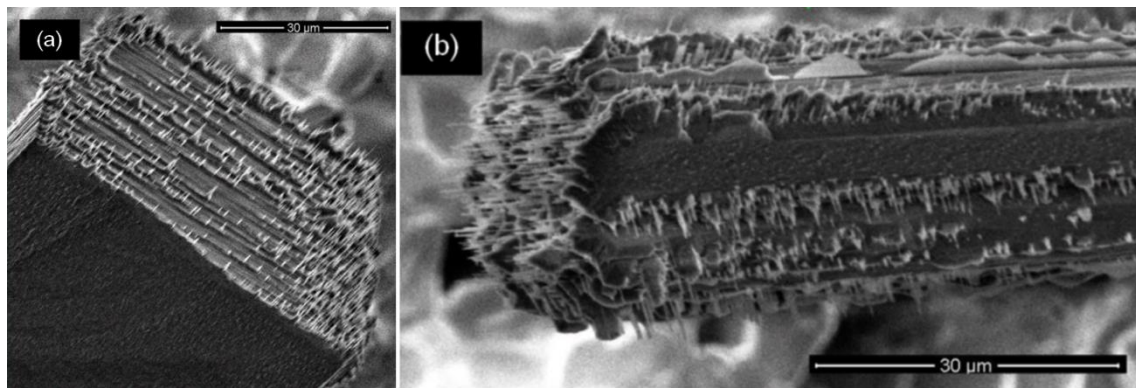


Figura 3.8. Imágenes de SE que muestran (a) un conjunto de estructuras típicas obtenidas en la muestra con el Ga_2O_3 actuando como precursor, (b) otra nanoestructura observada en la muestra.

El estudio de microanálisis de rayos X y de espectroscopia Raman muestra que estas microestructuras presentan la misma composición y calidad cristalina que en el caso de los nanohilos y nanocintas mostrados en la sección anterior.

3.2. Morfología y caracterización estructural de las nanoestructuras de óxido de galio dopadas

En esta sección del trabajo de la tesis se presentan los resultados de caracterización morfológica y estructural de nanohilos dopados con In, Sn, Cr y Zn, mediante difusión térmica, y con Eu y Gd, mediante implantación iónica. A lo largo de la sección se mostrarán los resultados obtenidos con las diversas técnicas descritas al comienzo de este capítulo, que demuestran, tanto la presencia de los dopantes en el material, como su influencia en la estructura y propiedades del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

3.2.1. Nanohilos dopados con iones Gd^{3+} y Eu^{3+} mediante implantación iónica

Los nanohilos de Ga_2O_3 no dopados se crecieron según el método de síntesis explicado en el apartado 3.1.1. Algunos de estos nanohilos fueron depositados sobre sustratos de Si para su posterior implantación con iones de Eu^{3+} o Gd^{3+} . La dosis empleada fue de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ con una energía de aceleración de los iones de 150 keV. Tras la implantación, se produjo un recocido de cuatro de las muestras obtenidas, cada una de ellas a una diferente temperatura: 500, 700, 900 y 1100 °C. El recocido fue realizado durante 30 s bajo un flujo de gas Ar (1 atm), mediante un proceso de recocido de incremento rápido de temperatura (*rapid thermal annealing*, RTA) usando un horno de lámpara halógena de Annealsys. Este proceso se realizó con la intención de estudiar la recuperación de la red cristalina de los nanohilos tras el proceso de implantación.

El análisis morfológico de las nanoestructuras mediante imágenes de SEM permitió comprobar que su morfología en la escala micrométrica permanece inalterable durante la implantación de Eu o Gd, o después de los tratamientos térmicos aplicados, como se observa en la figura 3.9.

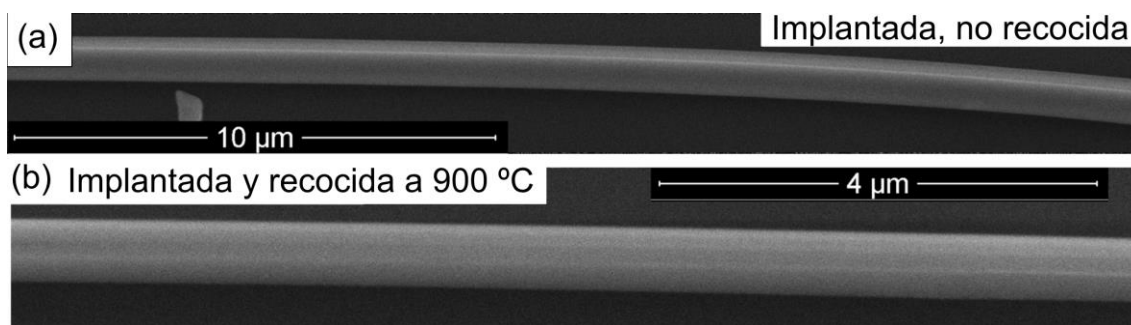


Figura 3.9. (a) Imagen de SEM de un nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ implantado con Eu^{3+} , pero no recocido, y (b) imagen de SEM de un nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ implantado con Eu^{3+} y recocido a 900 °C.

Por otro lado, hemos realizado un estudio mediante TEM para comparar las estructuras cristalinas implantadas antes y después del recocido de las muestras. El análisis TEM realizado corresponde a los

nanohilos de Ga_2O_3 implantados con Gd^{3+} (figura 3.10). La figura 3.10(a) muestra el patrón SAED para una nanoestructura implantada pero no recocida. Se observa la aparición de puntos de difracción y anillos. Esto se debe a que existen tanto zonas cristalinas como zonas amorfas. En el caso de otros materiales, como los semiconductores fuertemente iónicos (por ej., ZnO), no se consigue amorfizarlos por muy altas dosis que se utilicen, como la que se usó en nuestro caso [64, 65]. El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ presenta un menor grado de ionicidad que el ZnO , lo que explicaría el grado de amorfización observado en nuestros resultados [66]. En la figura 3.10(b) se muestra una imagen HRTEM de una estructura recocida a 1100°C tras la implantación iónica, y en el recuadro se presenta el patrón SAED correspondiente a esa misma zona, en el cual se identifican dos familias de planos característicos: el (001) y el (110).

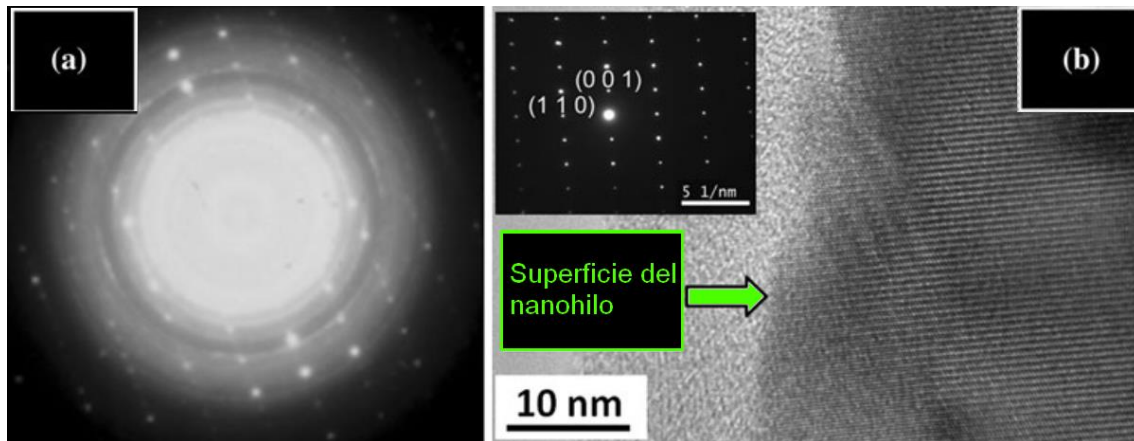


Figura 3.10. (a) Patrón de difracción SAED de un nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ implantado con Gd, pero no recocido. (b) Imagen HRTEM de otro nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ implantado con Gd y recocido a 1100°C y su correspondiente patrón SAED, el cual presenta un eje de zona en la dirección [110].

A pesar de los defectos extensos que se pueden observar, la calidad cristalina ha sido recuperada prácticamente, lo cual queda confirmado por la imagen de SAED obtenida a lo largo del eje de zona [110]. En ella han desaparecido los anillos que están presentes en el diagrama SAED de la figura 3.10(a). De la figura 3.10(b) se concluye además, que la dirección de crecimiento de la estructura es paralela al eje [001].

Para poder estudiar la influencia del daño producido por la implantación de Eu y Gd en los nanohilos de β -Ga₂O₃, se estudiaron con alta resolución las energías de enlace de varios orbitales electrónicos de cada elemento (Ga, O y Eu o Gd) mediante XPS, en estructuras implantadas pero no recocidas y en estructuras implantadas y recocidas. Como se mostrará más adelante, el daño que se produce por implantación iónica de Eu o Gd es muy similar, por lo que se espera que los resultados obtenidos sean muy parecidos para ambos iones. En la figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos con resolución espacial en los nanohilos de β -Ga₂O₃ implantados con Eu. Concretamente, las figuras 3.11(a) y 3.11(b) muestran los mapas de XPS correspondientes al orbital Ga 3d de dos nanohilos implantados característicos de la muestra sin recocer (figura 3.11(a)) y recocida a 900 °C (figura 3.11(b)). Los nanohilos presentan secciones transversales de varias centenas de nanómetros. En la figura 3.11(c) se muestra el espectro local de XPS característico de la banda de valencia para estos dos nanohilos implantados con Eu, además del de uno no implantado, utilizado como referencia. En los espectros de la banda de valencia para las muestras implantadas se puede observar el nivel 4f del Eu, el cual está centrado a 3.4 eV del nivel de Fermi. Las figuras 3.11(d)-(i) muestran los espectros de alta resolución de las líneas Ga 3d, O 1s y Eu 4d de los nanohilos implantados no recocidos y los que se sometieron a un recocido posterior a la implantación iónica. Por último, los espectros mostrados en las figuras 3.11(j)-(k) corresponden a las líneas Ga 3d y O 1s del nanohilo sin dopar de referencia. La deconvolución gaussiana de la línea del orbital Ga 3d de los nanohilos implantados proporciona tres picos centrados en 19.0, 19.9 y 20.8 eV, que son similares a los obtenidos para los nanohilos no dopados, ya que se obtuvieron tres picos centrados en 19.0, 20.0 y 20.6 eV al realizar la deconvolución gaussiana. El pico centrado en 20.8 eV se asigna al Ga³⁺ en los enlaces Ga-O del Ga₂O₃ [58]. Los otros dos picos pueden asociarse a restos de Ga metálico en el nanohilo (19.0 eV) [58, 59] y a enlaces tipo Ga-O-OH (19.9 eV) [67]. Por comparación, se observa que tras la implantación los valores del ajuste para el orbital Ga 3d son similares a los obtenidos en

nanohilos sin dopar, excepto un desplazamiento de 0.2 eV después de la implantación, en la componente principal Ga-O, lo cual puede asociarse a formación de defectos durante la implantación (ver imagen TEM, figura 3.10).

En cambio, para el caso del orbital O 1s se observaron cambios más apreciables. El espectro correspondiente al orbital O 1s en el caso de muestras no implantadas tiene dos componentes centradas en 531.6 y 532.5 eV (fig. 3.11(k)). Como ya se discutió en el caso no dopado, las componentes se asocian a los enlaces metal-oxígeno-metal y a la formación de hidróxido o absorción de O [61]. Para los nanohilos de óxido de galio, la componente asociada al enlace Ga-O (531.9 eV) domina en el caso de muestras implantadas pero no recocidas. Sin embargo, se observa una componente adicional no observada en la muestra sin dopar (533.8 eV), la cual se podría asignar a enlaces del O con el Eu. Además, esta componente es la que domina en el espectro de las muestras implantadas y recocidas, en las que ya se ha producido la recuperación cristalina.

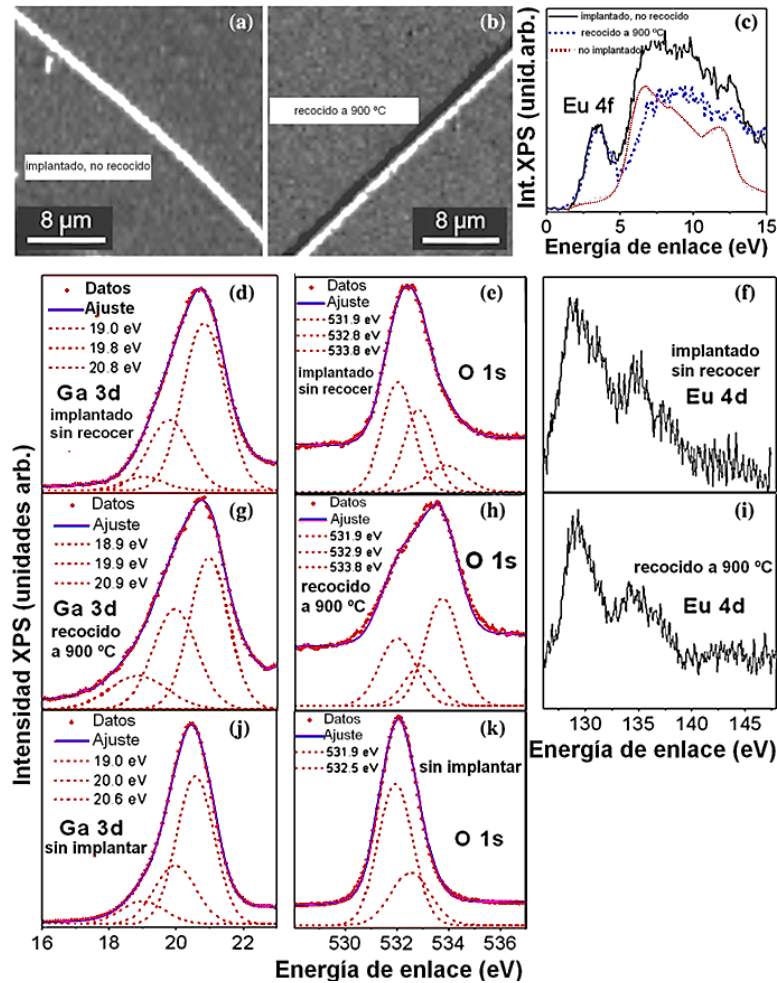


Figura 3.11. Resultados de XPS para los nanohilos de β -Ga₂O₃ implantados con Eu³⁺. En (a) se presenta un mapa de XPS del orbital 3d del Ga para un nanohilo implantado pero no recocido, (b) es un mapa XPS del orbital Ga 3d de otro nanohilo implantado y recocido a 900 °C, en (c) –(i) se muestran los espectros XPS de alta resolución de estos nanohilos para la banda de valencia, Ga 3d, O 1s y Eu 4d, y en (c), (j) y (k) se muestran los espectros de XPS de la banda de valencia, Ga 3d y O 1s, respectivamente, para un nanohilo de β -Ga₂O₃ no implantado

Las figuras 3.11(f) y 3.11(i) corresponden a los espectros XPS del orbital 4d del Eu de los nanohilos implantados con Eu no recocido y recocido a 900 °C, respectivamente. El pico principal, en 134.9 eV, coincide en energía con la línea principal asociada al Eu³⁺ en el Eu₂O₃, y que, en principio, no tendría que verse sensiblemente afectado por cambios en el entorno cristalino, es decir, por cambios en la matriz de Ga₂O₃. En nuestro caso, se observa un pico satélite adicional del Eu 4d de menor energía, que en la literatura ha sido observado en diferentes compuestos con Eu [67].

En este trabajo se ha estudiado también mediante microscopia Raman confocal cómo se va recuperando la calidad cristalina a medida que las estructuras implantadas son sometidas a recocidos a diferentes temperaturas. Es conocido que la anchura de los picos en un espectro Raman aumenta con el daño o desorden de la red, debido a la amortiguación fonónica o los cambios de conservación del momento en los procesos Raman [68, 69]. En la figura 3.12 se muestran los espectros Raman de nanohilos implantados con Gd y Eu sin recocer y recocidos a 500, 700, 900 y 1100 °C. Como referencia, se muestra en la misma figura el espectro Raman de un nanohilo de β -Ga₂O₃ sin dopar. En las figuras se observa claramente una evolución de los espectros Raman con el incremento de la temperatura, así como una similitud de los resultados obtenidos para el Eu y el Gd.

En la figura 3.12 se puede observar cómo en las estructuras implantadas, bien con Eu o con Gd sin recocer y en las recocidas a 500 °C, los espectros muestran bandas muy anchas, en vez de líneas estrechas, lo cual es indicativo de una pobre calidad cristalina y una cierta amorfización de la muestra. Para estructuras recocidas a 700 °C se empiezan a observar las líneas características de β -Ga₂O₃, pero con una mayor anchura a media altura que las muestras del β -Ga₂O₃ sin dopar. Esto indica que la recuperación de la red cristalina comienza a temperaturas entre 500 – 700 °C, aunque a 700 °C no se haya recuperado completamente la cristalinidad. Cuando las muestras implantadas se someten a un recocido a 900 °C, el espectro Raman presenta bandas con semianchuras ya muy cercanas a las de las líneas del espectro de referencia. En este caso, las líneas asociadas a los modos octaédricos (350 y 415 cm⁻¹) [63] son los únicos que muestran una ligera anchura mayor que los de referencia. Por último, en las muestras sometidas a un recocido a 1100 °C se consigue recuperar prácticamente por completo la calidad cristalina del material, como se observa en los espectros Raman (líneas de color naranja en la figura 3.12).

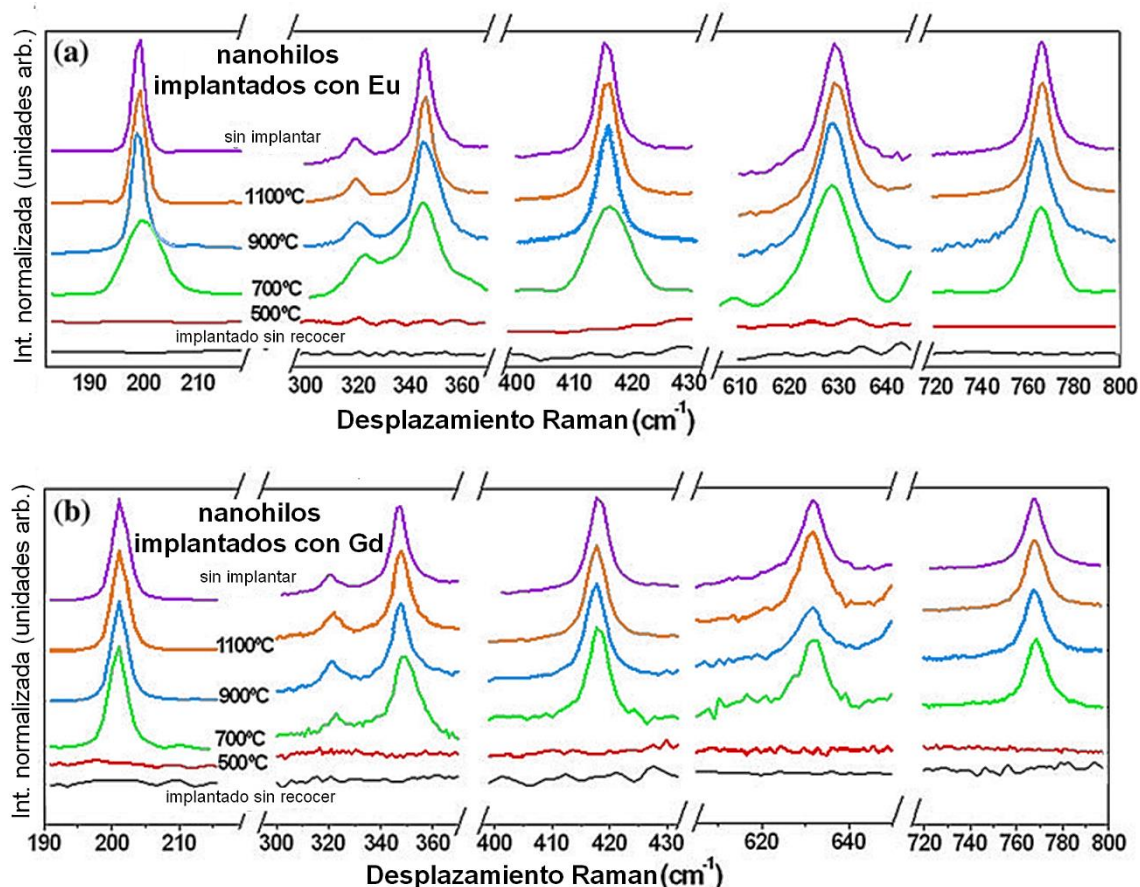


Figura 3.12. Comparativa de espectros Raman entre nanoestructuras de Ga_2O_3 recocidas a diferentes temperaturas y (a) implantadas con Eu o (b) implantadas con Gd. En ambos, se presenta el espectro Raman de una nanoestructura no dopada de Ga_2O_3 .

La similitud entre los resultados del Eu y del Gd es el esperado, debido a que sus masas atómicas son similares ($^{63}\text{Eu} = 152.0$ y $^{64}\text{Gd} = 157.3$). Además, se obtuvo mediante simulación con software estándar para simulaciones de implantación iónica SRIM [70] que el perfil de penetración es casi idéntico para ambos, como se observa en la figura 3.13. El daño se produce en el volumen donde los iones han penetrado, a una profundidad de unos 80 nm por debajo de la superficie para ambos iones. Por este motivo, el daño creado durante la implantación y, por lo general, las propiedades estructurales para ambos, pueden considerarse similares.

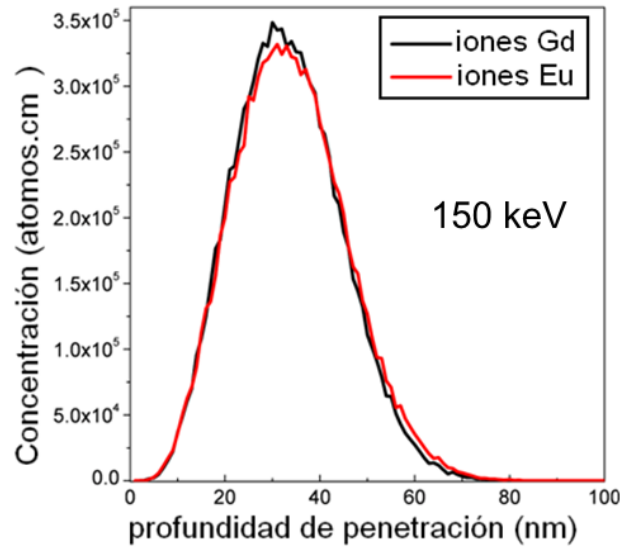


Figura 3.13. Perfil de la concentración de iones obtenido con el programa de simulación SRIM para el Eu^{3+} (línea roja) y el Gd^{3+} (línea negra) en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. La simulación fue realizada para las condiciones utilizadas en este trabajo.

Las temperaturas de recocido fueron elegidas para analizar la reparación estructural y activación óptica de los iones de las tierras raras en el material masivo o en láminas delgadas. Como regla general, para obtener una total recuperación de la calidad cristalina de un material después de la implantación iónica, debe someterse ese material a un recocido a una temperatura de $2/3$ de su temperatura de fusión (en Kelvin). En el caso de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, el punto de fusión está en torno a los 1800°C (2070 K), por lo que la temperatura de recocido para la completa recuperación de la calidad cristalina sería de unos 1200°C (1470 K). Por tanto, nuestros resultados (1100°C) muestran que la recuperación completa de la calidad cristalina se produce a una temperatura ligeramente inferior a la esperada.

3.2.2. Nanocintas, nanomuelles y nanoplacas en nanoestructuras dopadas con In

En esta sección presentamos los resultados de caracterización morfológica y estructural de las nanoestructuras obtenidas al utilizar, además de galio metálico, óxido de indio como precursor. Los precursores se colocaron sobre un sustrato de Ga_2O_3 . El producto ha sido la formación de nanocintas, nanomuelles y nanoplacas de Ga_2O_3 dopado con In.

El tratamiento utilizado fue de tipo escalonado y se realizó en un horno tubular de vacío. La primera etapa duraba 3 h a una temperatura de 1150 °C, y la segunda de 5 h se realizaba a 1250 °C. Ambas etapas se realizaban bajo un flujo constante de gas Ar con un flujo de 0.8 l.min⁻¹. En la figura 3.13 se muestran imágenes SEM de electrones secundarios de las nanoestructuras más características obtenidas en esta muestra. Como se puede apreciar en una imagen a bajos aumentos (figura 3.14(a)), se obtuvo una gran cantidad de nanoestructuras. Además, se observa que la presencia del In durante el crecimiento favorece la aparición de morfologías diferentes de las obtenidas en el caso sin dopar; en este caso, se obtiene una alta densidad de estructuras planares, como nanocintas y nanomuelles, o que en alguna de las estructuras los bordes tienen forma de sierra (imagen 3.14(b)-(c)). También se observó que algunas de estas estructuras planas tienen un espesor variable, formado por el escalonamiento bien definido en la superficie de la microestructura (figura 3.14(e)). De la morfología de las estructuras observadas se deduce que el mecanismo de crecimiento es, como en el caso anterior, vapor-sólido (VS).

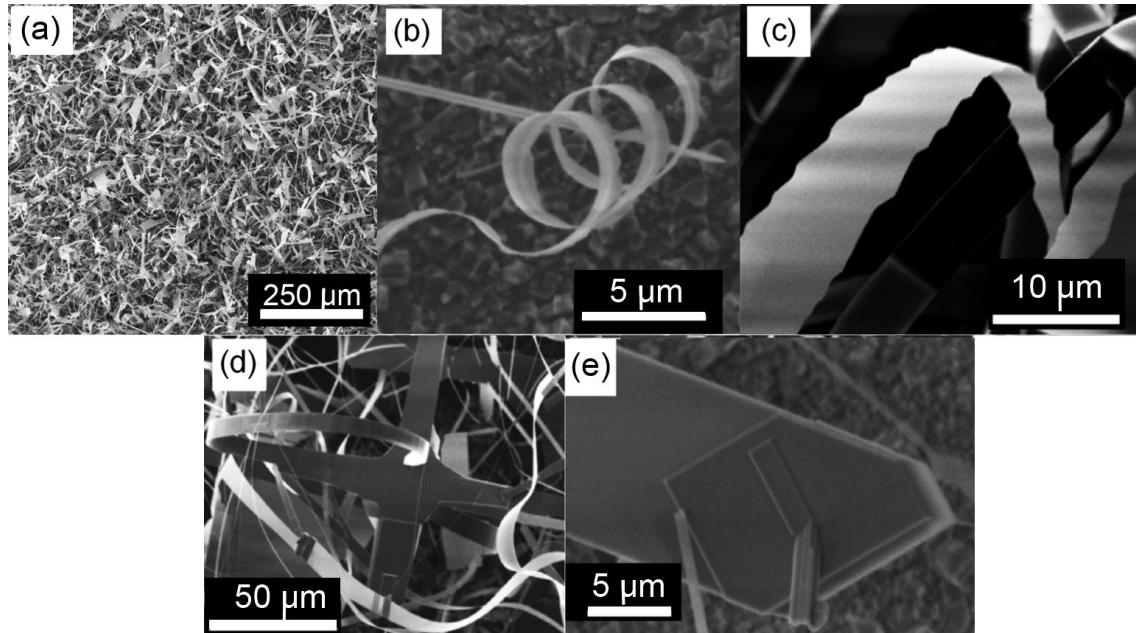


Figura 3.14. Imágenes de SEM de la morfología característica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$.

El análisis mediante mapas de EDX de las nanoestructuras revelaba un gradiente en la concentración de In en los escalones. La figura 3.15 muestra un mapa de EDX en falsos colores de la distribución del In (azul) y del Ga (verde) de una estructura particular, en la que se puede observar claramente la diferencia de concentraciones que existe entre el borde y el interior de la misma. Concretamente, en el borde se obtuvo una concentración de In del 6 % at., mientras que en el interior la concentración de In se reducía hasta el 1 % at. La acumulación de In en los laterales de la estructura, indica que ha habido una segregación del dopante durante el proceso de crecimiento. En los demás tipos de estructuras (nanocintas y nanomuelles) se obtuvo una concentración de In del 1 % at., sin observarse segregación de In en sus bordes.

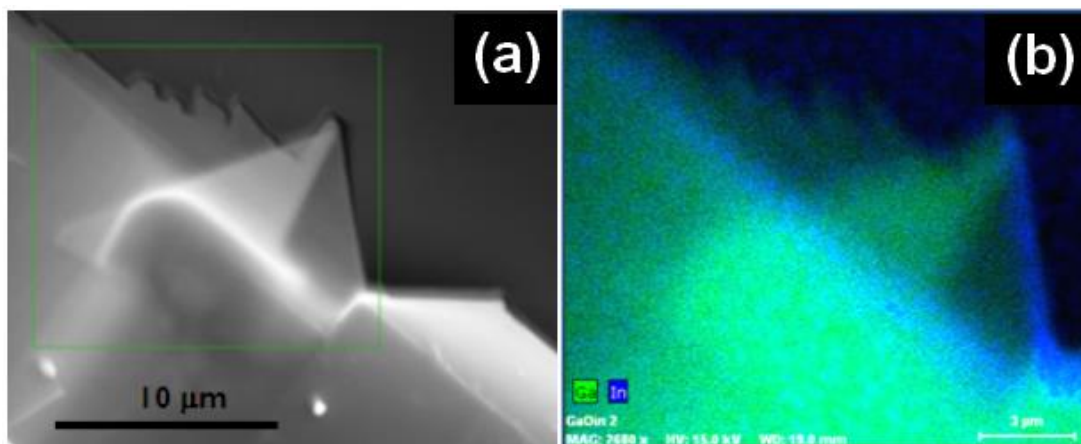


Figura 3.15. (a) Imagen de SEM de una nanoestructura de 8-Ga₂O₃:In escalonada, y (b) mapa de EDX para el Ga (verde) e In (azul) de la zona marcada en (a) con un recuadro.

El estudio mediante técnicas de microscopía electrónica se completó con TEM de alta resolución, para analizar los efectos de segregación del dopante y sus consecuencias en la microestructura. Con este objetivo, se analizaron las estructuras observadas que presentaban bordes escalonados mediante TEM. La anchura media de las nanocintas con bordes escalonados oscila entre 100 y 200 nm, y se observan defectos extensos, tales como maclas, que se propagan desde los escalones (figuras 3.16 (a) y (b)). Estos defectos podrían estar involucrados en el proceso de crecimiento y ser responsables de la morfología que presentan. En las imágenes de TEM no se observa la aparición de agregados de In en la estructura. La figura 3.16(c) muestra la correspondiente imagen de HRTEM a mayores aumentos y la imagen de SAED correspondiente al eje de zona [100], donde se observan las líneas de los principales puntos de difracción a lo largo de la dirección [011]. En la imagen puede observarse la formación de una macla. Mediante cálculos de patrones por transformada de Fourier (FFT) en diferentes zonas de la estructura, marcados con las letras A y B (figura 3.16(c)), se obtuvieron estructuras cristalinas idénticas en ambas zonas. Las distancias interplanares obtenidas a partir de la imagen HRTEM son 3.04 Å y 5.64 Å, que para esta dirección coincide con los parámetros de red b y c de la celda unidad del Ga₂O₃, respectivamente. Adicionalmente, se realizó microanálisis de rayos X (EDX) obteniéndose que la distribución atómica media de Ga e In

a ambos lados de la macla era homogénea, por lo que el desorden no se produce por variaciones en la composición. Tanto los defectos lineales como planares pueden jugar un papel crucial en el crecimiento y nucleación de las estructuras unidimensionales. Ejemplo de ello es el modelo capa a capa propuesto para el crecimiento de nanocintas de Ga_2O_3 formadas por dos nanohilos, con una frontera de macla a lo largo del eje longitudinal [71, 72]. Nuestros resultados de TEM y HRTEM muestran tanto la incorporación del In en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, como la formación de maclas durante el crecimiento de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$.

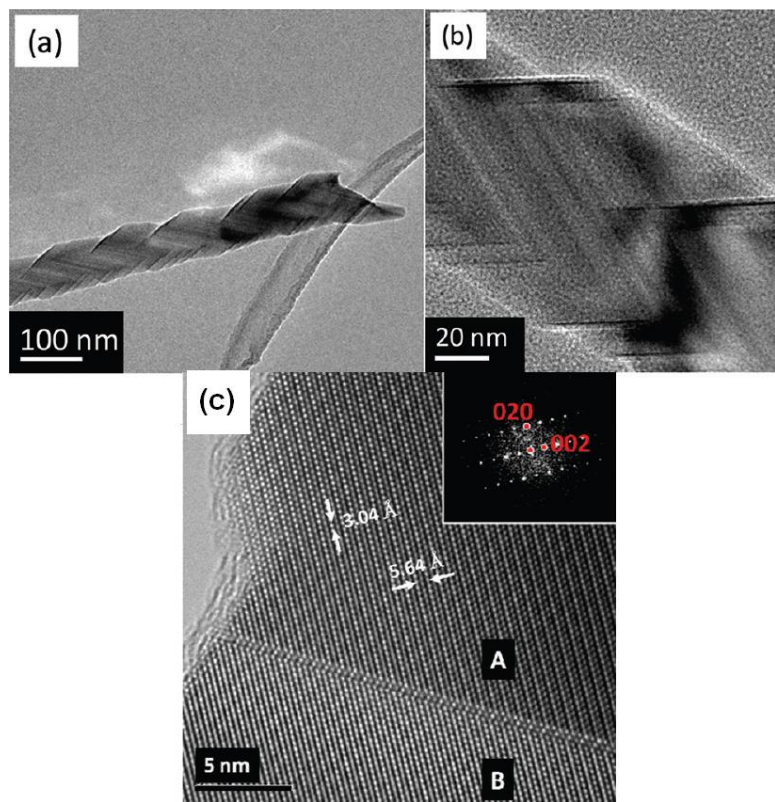


Figura 3.16. (a) Imagen de TEM de una nanoestructura $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$ con escalones, (b) imagen de TEM a mayores aumento de una zona de la misma nanoestructura, y (c) imagen de HRTEM y patrón de SAED.

Mediante análisis XPS llevado a cabo en el sincrotrón Elettra de Trieste se obtuvo información local de los enlaces Ga-O en las nanoestructuras dopadas con In (figura 3.16). Para estudiar la influencia del dopado, los resultados obtenidos se compararon con medidas realizadas en las mismas condiciones en nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar. El número

de componentes obtenidas, tras la deconvolución de los espectros, en las líneas del Ga 3d y O 1s varía localmente en una misma estructura y se han resumido en la tabla 3.1, para su mejor análisis. La figura 3.17(a) muestra el mapa XPS, correspondiente al orbital In 3d, realizado en la misma zona de la nanoplaca mostrada en la figura 3.15, donde se puede apreciar un ligero contraste debido a una no uniformidad en la distribución de In. Las medidas de EDX ya nos indicaron que en esos puntos había una variación en la concentración de In, de un 6 % at. (punto A) a un 1.0 % at. (punto B). En la imagen (figura 3.17(a)) se señalan dos puntos, A y B, donde fueron realizados los espectros de alta resolución de XPS de los orbitales Ga 3d, In 3d y O 1s mostrados en las figuras 3.17(b)-(d), y que se discuten a continuación.

Los valores obtenidos de los espectros de XPS para el Ga 3d en los puntos A y B son muy similares, y el mapa de XPS correspondiente al Ga 3d (no mostrado) nos indica que la composición de Ga es muy uniforme en la nanoplaca. Solamente se puede destacar que se ha observado un ligero desplazamiento de las componentes del orbital Ga 3d a mayores energías de enlace en el punto B (menor concentración de In (1.0 % at.)) con respecto al punto de mayor concentración de In (punto A, 2.7 % at.) o el Ga₂O₃ sin dopar.

	no dopado	dopado con In	
		punto A	punto B
Ga 3d	19.33	19.2	19.53
	20.54	20.55	20.61
O 1s		530.02	
	531.88	531.87	532.03
	533.45	533.24	

Tabla 3.1. Energías de enlace (en eV) de los orbitales Ga 3d y O 1s, tanto en muestras de óxido de galio no dopadas como dopadas con In.

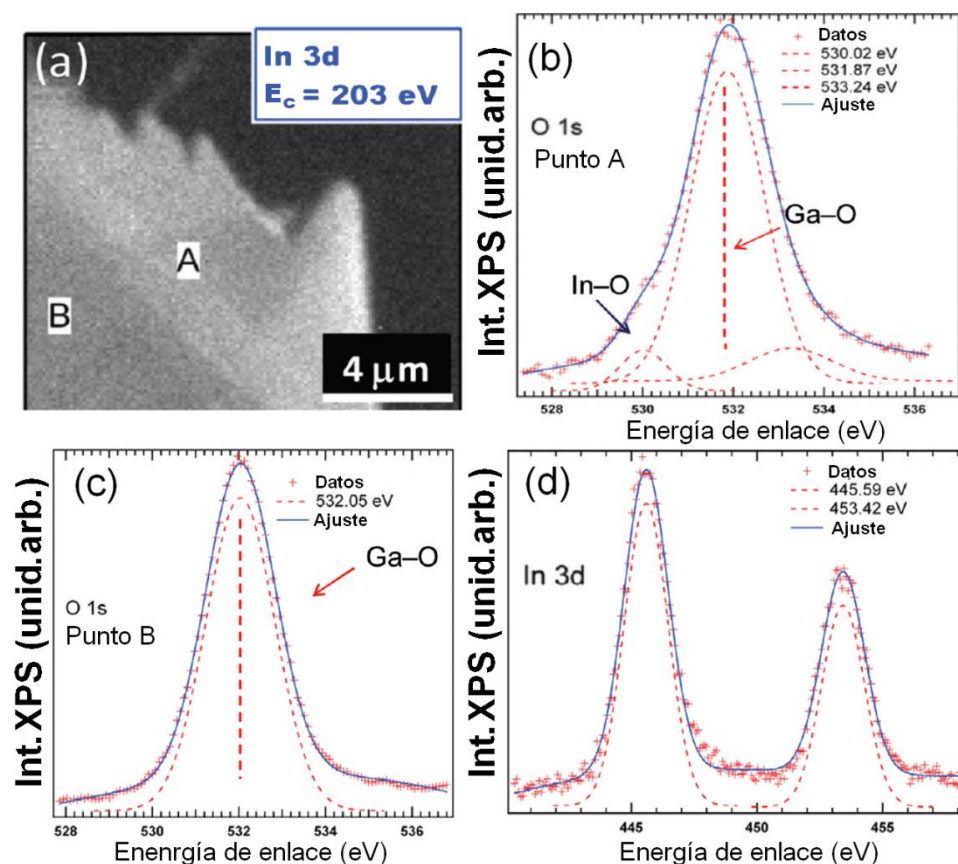


Figura 3.17. (a) Mapa de XPS para el orbital In 3d, espectros XPS de alta resolución de los orbitales O 1s (b) en el punto A, (c) punto B, y (d) del In 3d.

El espectro de alta resolución del orbital O 1s en el punto A (figura 3.17 (b)), muestra una componente principal (531.87 eV) asociada a los O de los enlaces Ga-O, al igual que la componente de mayor energía (533.24 eV), que son claramente similares a las obtenidas para el caso de Ga₂O₃ no dopado. La componente de menor energía (530.02 eV) se asocia a los enlaces In-O. La energía de enlace del orbital O 1s en In₂O₃ es 530.2 eV [60]. Por otra parte, en el punto B sólo se detecta una componente, la correspondiente al enlace Ga-O (532.03 eV), lo que está de acuerdo con el hecho de que la concentración de In sea menor que en el punto más próximo a la superficie (punto A). Por lo tanto, se puede decir que el orbital O 1s se ve más afectado por la presencia de dopantes que el del Ga 3d.

Las líneas correspondientes a los orbitales In 3d (figuras 3.17 (d)) se encuentran en 445.59 y 453.42 eV para ambos puntos (A y B), similares a los valores obtenidos para orbitales In 3d en el In₂O₃ (445.1 eV) [73]. La posición de estos picos no se ve afectada por la concentración de In, ya que

las energías de los niveles son modificados esencialmente por los primeros vecinos.

Mediante XPS también se estudió la influencia del dopado de In en otras morfologías, como las nanocintas y nanomuelles. En la figura 3.18(a) se presenta un mapa de XPS correspondiente al orbital Ga 3d de una nanocinta característica de Ga_2O_3 dopado con In. En el detalle de la figura 3.18(a) se muestra la zona de la nanocinta donde se han realizado varios espectros puntuales de XPS, etiquetados con las letras A, B y C. En las figuras 3.18(b) y (c) se muestran los espectros de alta resolución de XPS del orbital O 1s realizados en los puntos B y C. En el punto B sólo se obtiene una única componente centrada en 531.7 eV para el O 1s (la correspondiente al enlace Ga-O), mientras que el punto C se observa un hombro debido a una nueva componente en 529.6 eV asociada a enlaces In-O. El análisis de alta resolución de XPS de los orbitales Ga 3d, O 1s y In 3d ha permitido, por tanto, detectar a nivel del enlace químico el grado de incorporación del In en la matriz de Ga_2O_3

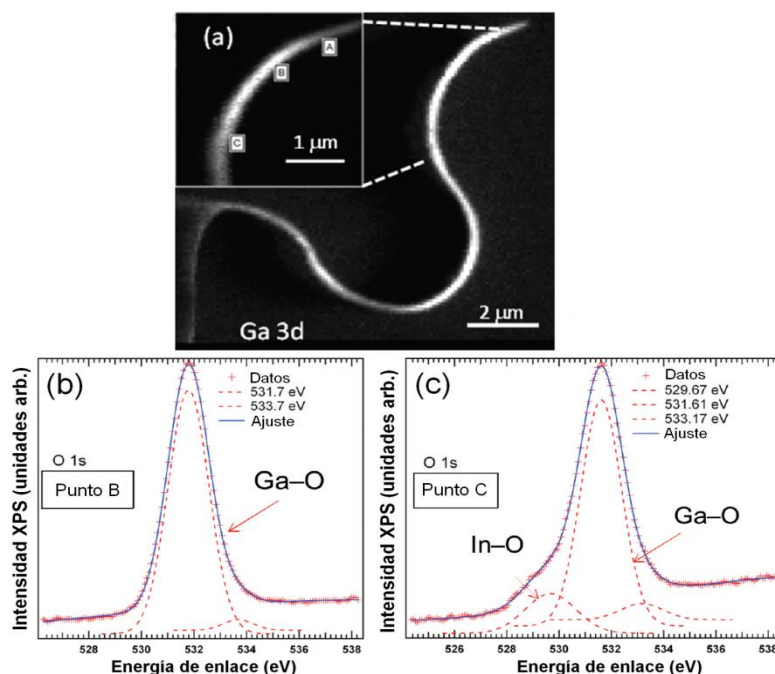


Figura 3.18. (a) Mapa de XPS para el orbital Ga 3d de una nanocinta de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$. Espectros XPS de alta resolución para el orbital O 1s realizados en el punto B (b) y punto C (c) señalados en el detalle del mapa de XPS mostrado en (a).

Por último, se estudió con espectroscopia Raman la misma estructura analizada previamente por EDX (fig. 3.15) y XPS (fig. 3.17). El estudio de las variaciones en el espectro de fonones en función del dopado resulta importante para estudiar el comportamiento de las interacciones fonón-electrón. La respuesta vibracional de los dispositivos ópticos resulta esencial ya que en sus propiedades ópticas y eléctricas se ven involucrados los fonones ópticos. De trabajos previos en soluciones sólidas de β -(Ga_{1-x}In_x)O₃ con bajas concentraciones de In, se sabe que los cationes de In³⁺ sustituyen a los cationes de Ga³⁺ en las posiciones octaédricas [74, 75]. Esto conlleva variaciones en el rango de frecuencias intermedias del espectro Raman, concretamente en las bandas Raman observadas en 345, 417, 474 y 630 cm⁻¹. En nuestro caso, se obtuvieron espectros Raman en los puntos en los que la concentración de In atómico es del 1 y del 6%. En las figuras 3.19(a)-(d) se muestra una comparativa de los espectros obtenidos para las bandas de 474, 630, 651-657, y 767 cm⁻¹ en esos dos puntos, así como en una nanocinta no dopada de referencia. Las mayores diferencias se observan en las figuras 3.19(b)-(c), en las que se puede detectar un ligero ensanchamiento de algunos picos Raman y una variación de intensidades relativas entre las componentes de una misma banda, con el aumento de la concentración de In. En particular, en los picos 651 cm⁻¹ y 657 cm⁻¹, asociados a modos A_g y B_g respectivamente, se observa una clara variación de la intensidad relativa con el incremento de la concentración de In (figura 3.19(c)). El pico de 657 cm⁻¹ se ha estudiado en la literatura por algunos autores como un único pico [76-78], principalmente en materiales masivos de Ga₂O₃, aunque otros autores lo han considerado un pico doble (651-657 cm⁻¹) en muestras masivas de Ga₂O₃ [63] y soluciones sólidas de Ga₂O₃ – In₂O₃ [79]. De los resultados obtenidos para esta muestra, concluimos que el pico de 657 cm⁻¹ es el dominante en zonas no dopadas o con baja concentración de In, mientras que el 651 cm⁻¹ es más intenso en las regiones con alta concentración de In.

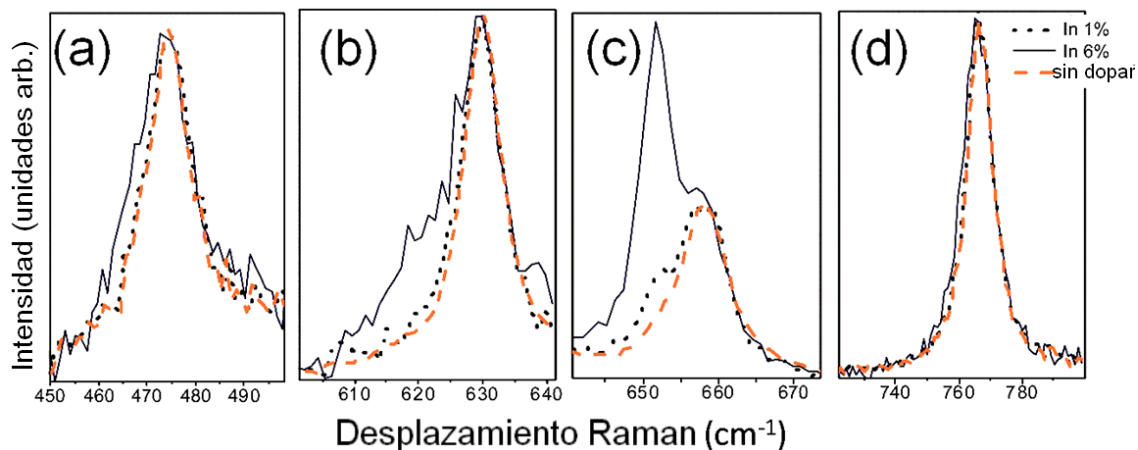


Figura 3.19. Comparativa entre espectros Raman de los picos (a) 474 (b) 630, (c) 651-657, y (d) 767 cm^{-1} obtenidos para la nanoestructura escalonada en la zonas de alta (6%) y baja (1%) concentración atómica de In, y de una nanoestructura no dopada de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

3.2.3. Nanohilos ramificados en estructuras dopadas con estaño.

Hemos visto que la incorporación de dopantes durante el proceso de crecimiento puede dar lugar a morfologías diferentes respecto de las del material sin dopar, como ocurre en el caso del In, en el que aparecen nanocintas, estructuras de tipo muelle y estructuras con bordes escalonados. En esta sección presentamos los resultados del análisis morfológico y estructural de las nanoestructuras obtenidas cuando incorporamos óxido de estaño a los materiales precursores. Es bien sabido que el Sn es un dopante efectivo del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [73, 80], por lo que el diseño de un método efectivo de dopado de nanohilo de óxido de galio, con este elemento, es un reto de gran interés. Por otra parte, en este apartado se demostrará que su presencia durante el proceso de crecimiento de las nanoestructuras juega un papel importante en su morfología.

La figura 3.20 muestra las imágenes de SEM de estructuras representativas de Ga_2O_3 dopadas con Sn. Para la obtención de este tipo de estructuras se utilizó un tratamiento térmico de tipo escalonado en un horno tubular horizontal, utilizando como precursor Ga metálico y polvo de SnO_2 . El primer paso se realizó a 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante una hora, mientras que el segundo paso fue a 1500 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 h, ambos bajo un flujo de 0.8 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$.

de Ar. Como primer resultado novedoso, vemos que la presencia de Sn modifica sustancialmente la morfología de las estructuras, ya que éstas presentan unas formas ramificadas cuyos troncos alcanzan varias centenas de micras de longitud y anchuras entre centenas de nanómetros y decenas de micras. En cambio, las ramas presentarían longitudes y secciones iguales o bastantes menores.

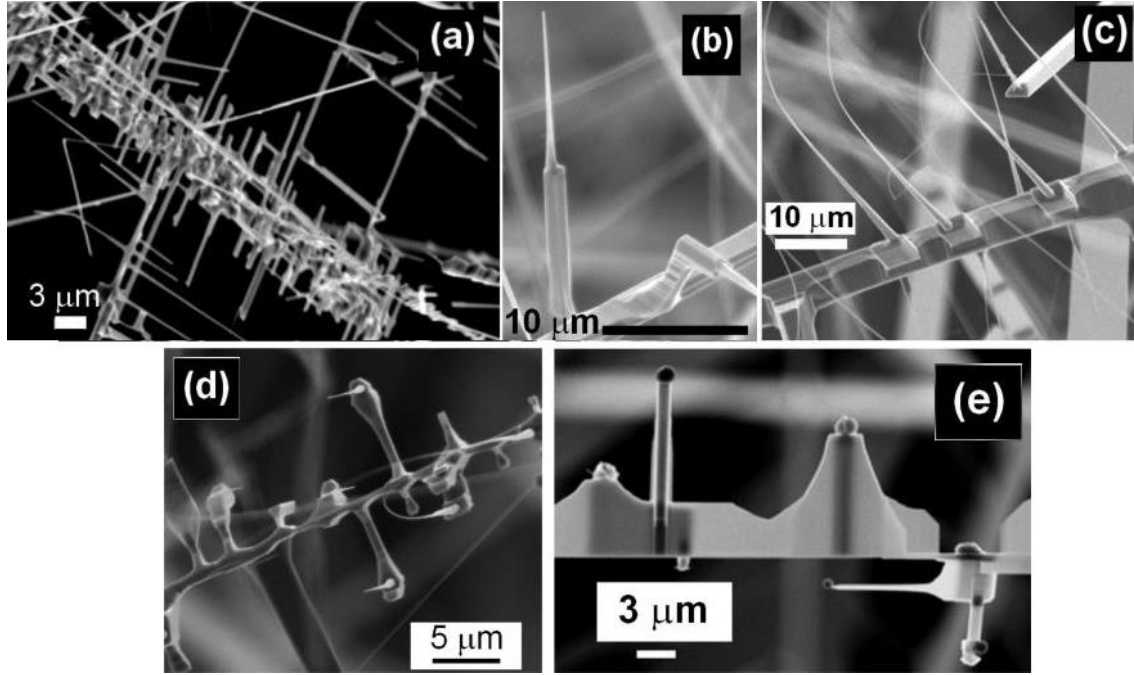


Figura 3.20. Imágenes de SEM de la morfología característica obtenida en el caso de β -Ga₂O₃ dopado con Sn.

La formación de nanoagujas y nanolátigos (figuras 3.20 (b-d)) también se han observado en estructuras de GeO₂ dopadas con Sn, crecidas por un método de evaporación térmica similar [81]. En ciertas estructuras hemos observado la presencia de partículas esféricas en las terminaciones de los hilos ramificados (figura 3.20(e)). Mediante EDX hemos confirmado que se trata de Sn metálico (figura 3.21). En las figuras 3.21(b) y (c), se muestran mapas de EDX correspondientes al Ga (verde) y al Sn (azul) de una de estas nanoestructuras ramificadas. Esto nos indica que el crecimiento de las ramas laterales en los nanohilos está asistido por la formación de una partícula de Sn en la superficie lateral de los mismos. Por tanto, concluimos

que el mecanismo de crecimiento de estas ramas es del tipo VLS (vapor-líquido-sólido).

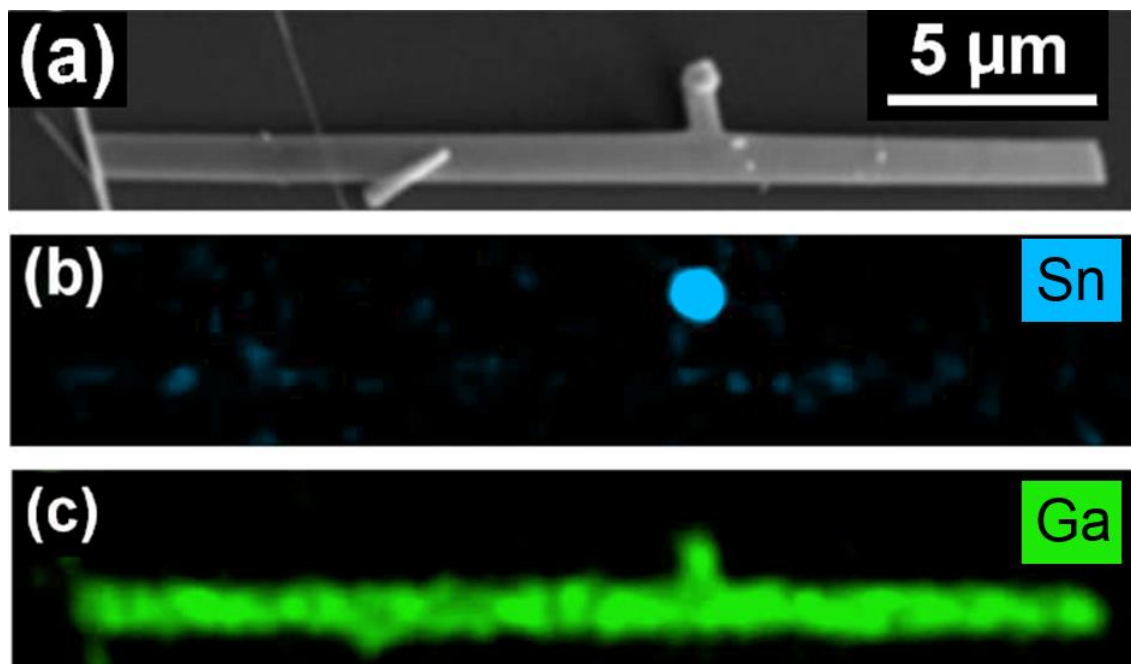


Figura 3.21. (a) Imagen SEM de una nanoestructura con esfera, (b) mapa EDX de Sn y (c) mapa EDX de Ga de la misma nanoestructura.

Las estructuras ramificadas se estudiaron mediante análisis TEM con el fin de esclarecer el mecanismo de crecimiento. La imagen a bajos aumentos de campo claro de dos estructuras características con un tamaño lateral de aproximadamente 1 μm, se muestran en la figura 3.22. En ambas se observa la presencia de una partícula esférica similar a la observada en SEM-EDX (figura 3.21) adherida a la superficie de una nanocinta, bien en el extremo (3.22(a)) o bien en un lateral de la misma (3.22(b)). En el detalle de la figura 3.22(b), se muestra la terminación de la cinta, la cual es totalmente plana. Con el fin de confirmar la composición de la partícula, se realizó microanálisis de EDX en el TEM, obteniéndose que estaba formada únicamente por Sn.

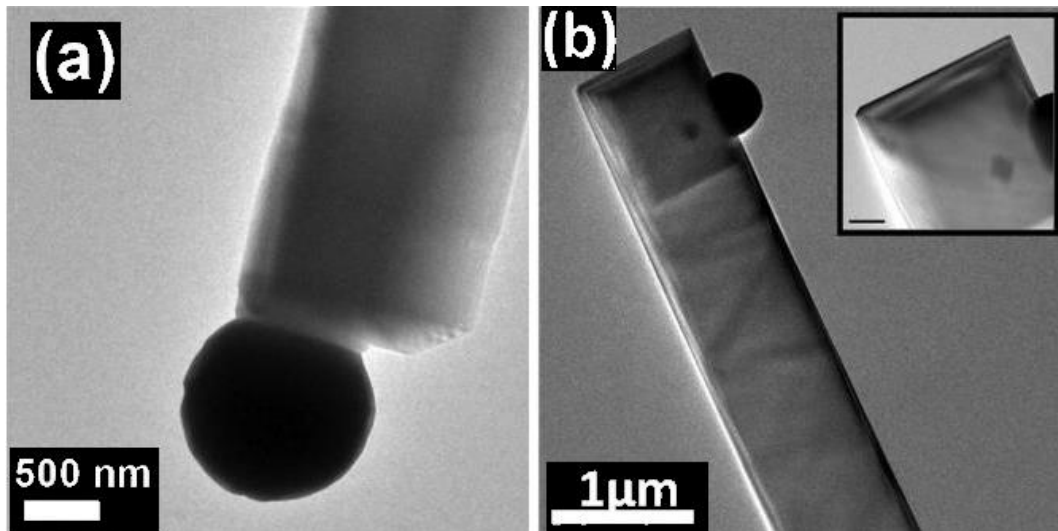


Figura 3.22. Imágenes TEM de las posiciones de la esfera de Sn: (a) al final del hilo y (b) en un lateral del hilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$.

La figura 3.23, muestra imágenes de TEM y HRTEM de una estructura ramificada. En la figura 3.23(a) se muestra la zona concreta donde empieza a crecer la rama. La imagen de HRTEM, mostrada en la 3.23(b), se corresponde a la zona marcada en la 3.23(a). Ambas imágenes muestran la existencia de defectos, aunque se observa con claridad la continuidad estructural entre el tronco y la rama. En la figura 3.23(c), se muestra el detalle de la rama en la que se aprecia una alta calidad cristalina. Las distancias interplanares son 5.79 y 3.03 Å, que corresponden al eje de zona [100] (ver SAED en el recuadro de la figura 3.23(c)). La dirección de crecimiento, en este caso, se corresponde con la dirección [001].

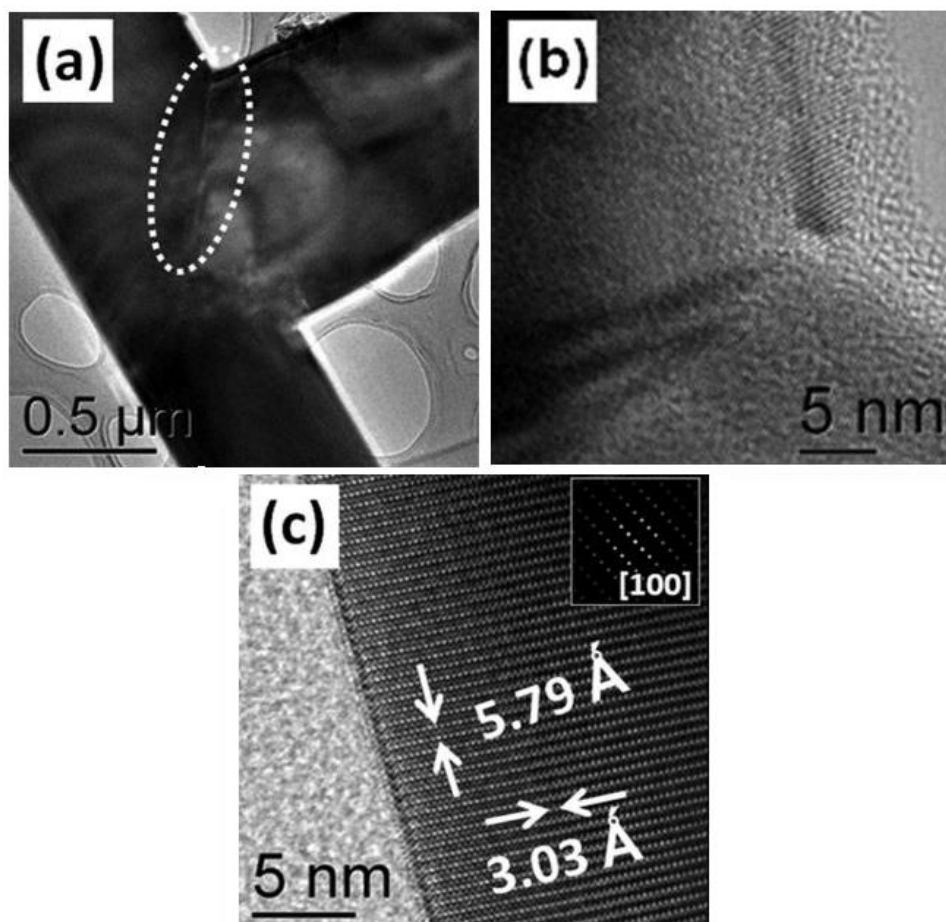


Figura 3.23. (a) Imágenes de TEM de 8-Ga₂O₃:Sn donde se señala dónde se han realizado las imágenes de HRTEM mostradas en (b) y (c). En (c) se muestra el patrón de SAED correspondiente a esa zona.

Este tipo de nanoestructuras ramificadas poseen propiedades de gran interés para su aplicación como elementos de guiado de onda en dispositivos ópticos, por lo que se ha estudiado la modificación de las propiedades ópticas de estas estructuras ramificadas mediante el dopado con iones ópticamente activos, como el Cr. Se han elegido los iones Cr por la alta eficiencia cuántica de su emisión característica en el rojo (690 nm). El análisis de las propiedades ópticas se incluye en el capítulo 6 de este trabajo de tesis. Con este fin se realizó un tratamiento térmico, en presencia de polvos de óxido de cromo, de las estructuras ramificadas de Ga₂O₃ dopadas con Sn crecidas anteriormente. El tratamiento térmico se realizó a 1500 °C durante 15 h bajo un flujo de Ar, en un horno tubular horizontal, sin la incorporación de

estaño extra en el horno. Después del tratamiento, las estructuras fueron depositadas en un sustrato de Si, para su caracterización.

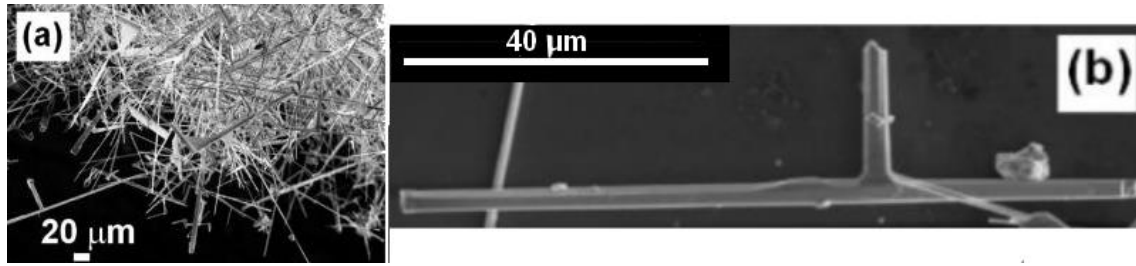


Figura 3.24. Imágenes de SEM de las nanoestructuras ramificadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ después de ser dopadas con Cr (a) sobre el sustrato donde se crecieron y (b) sobre el sustrato de Si.

El dopado posterior con Cr no modificó esencialmente la morfología ramificada de las estructuras, como se muestra en la figura 3.24(a). Sin embargo, sus dimensiones laterales se incrementaron ligeramente. La figura 3.24(b) muestra una estructura ramificada de 80 micras de largo y 3 micras de sección, aproximadamente.

Tras el dopado con Cr, también se estudió mediante TEM la calidad cristalina de estas estructuras (figura 3.25).

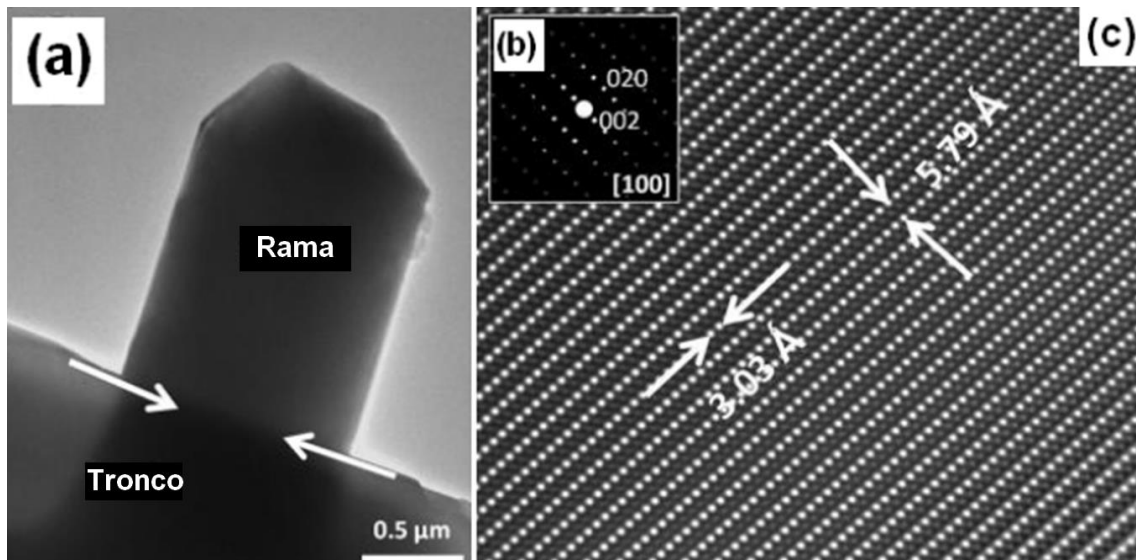


Figura 3.25. (a) Imágenes de TEM de una rama de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, (b) patrón SAED e (c) imagen HRTEM de la rama.

En la figura 3.25(a) se presenta una imagen de TEM de una de esas estructuras, en la que se marca la zona de unión de la rama y el tronco con flechas. En la figura 3.25(b) se puede observar el patrón de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [100]. La imagen de HRTEM de la misma zona se muestra en la figura 3.25(c), en la que se puede ver la alta calidad cristalina de la estructura. No se observaron defectos extensos en la estructura, y las distancias interplanares medidas de 3.03 y 5.79 Å, se corresponden con los parámetros de red b y c de la celda unidad del β -Ga₂O₃, respectivamente. Este resultado es idéntico al obtenido para las muestras dopadas únicamente con Sn (figura 3.23(c)). Como en ese caso, la dirección de crecimiento obtenida para la rama de este hilo es [001]. Por tanto, el dopado con Cr no ha alterado la calidad cristalina de las nanoestructuras. Como comprobación se realizó microanálisis de EDX en esta rama confirmando la presencia de Sn y Cr, mostrando una composición homogénea en la misma.

En la figura 3.26(a) se muestra una imagen de HRTEM de la zona de unión, donde se incluye tanto el tronco como la rama de la estructura ramificada. El análisis de los patrones locales de difracción (SAED) de cada área revela que el tronco presenta la orientación [201] y la rama [100]. Se realizó una transformada de Fourier (FFT) de la imagen del tronco, a lo largo de la dirección [201] (figura 3.26(b)) que muestra un contraste debido a las posiciones de átomos pesados y, mediante una transformada de Fourier inversa (i-FFT) se obtuvieron las distancias interplanares (3.03 y 3.33 Å) características de la fase monoclinica β -Ga₂O₃ (figura 3.26(c)). Por otra parte, en la figura 3.26(d) se presenta el patrón de FFT correspondiente a la rama, el cual puede asociarse al eje de zona [100]. La imagen FFT inversa correspondiente (figura 3.26(e)) muestra las distancias interplanares a=3.03 y c=5.79 Å. Finalmente, el patrón FFT (figura 3.26(f)) de la zona de unión (marcada con flechas en la figura 3.26(a)) revela la superposición de los puntos de difracción de los patrones de FFT del tronco y rama, lo que indica

un buen encaje entre ambas direcciones cristalinas. Las primeras capas de la rama parecen encajar bastante bien, lo que surge un crecimiento epitaxial de las ramas a partir de la superficie lateral del tronco con una alta calidad cristalina.

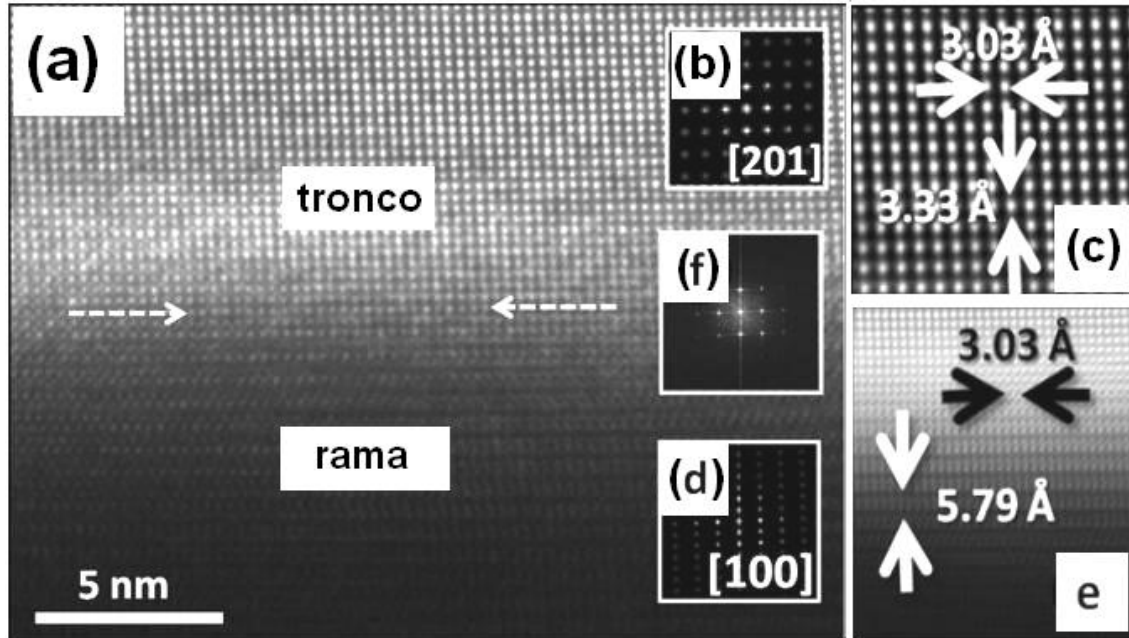


Figura 3.26. (a) Imagen HRTEM de la región de intercara de la rama mostrada en la figura 3.25(a), (b) patrón FFT del tronco a lo largo de la dirección [201], y (c) su imagen I-FFT correspondiente. (d) patrón FFT a lo largo de la dirección [100] de la rama, con su correspondiente imagen I-FFT (e). En (f) se muestra el encaje de ambos patrones FFT.

Las estructuras ramificadas también fueron estudiadas mediante la técnica de XPS. La figura 3.26(a) muestra un mapa de XPS obtenido con la energía de ligadura del orbital Ga 3d de una nanoestructura de Ga_2O_3 dopada con Sn representativa. Los espectros XPS de la figura 3.27(b) corresponden a los orbitales Ga 3d y Sn 4d, obtenidos en los dos puntos (A y B) señalados en la figura 3.26(a). Las figuras 3.27(c)-(d) presentan los espectros XPS asociados a los orbitales Sn 3d y O 1s, respectivamente, y la figura 3.27(e) el espectro del orbital O 1s de una estructura codopada con Sn y Cr. El orbital Sn 3d (figura 3.27(c)) presenta dos picos centrados en 488.2 y 497.0 eV, que se corresponden con los dobletes $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente. En la literatura se ha asignado un valor de 486.6 eV al doblete $3d_{5/2}$ perteneciente al catión Sn^{4+} en el SnO_2 [58, 82]. Como se puede observar,

este valor es ligeramente mayor al obtenido en nuestras medidas, lo que asociamos a la diferencia del entorno cristalino (en nuestro caso, Ga_2O_3).

Como ya vimos en el caso de muestras dopadas con In, el orbital O 1s es mucho más sensible a las variaciones en el enlace químico de los óxidos, por lo que resulta una buena sonda para estudiar la presencia de impurezas dopantes. La deconvolución gaussiana del espectro XPS de alta resolución del orbital O 1s (figura 3.27(d)) muestra que puede descomponerse en cuatro componentes centradas en 531.2, 531.9, 532.7 y 533.4 eV. Para el caso de Ga_2O_3 no dopado se obtuvo que el oxígeno se podía descomponer en dos únicas componentes (531.88 y 533.45 eV), que se asocian a los enlaces Ga-O-Ga y a especies tipo hidróxido (OH)/oxígeno absorbido (O_2)². Estas dos bandas encajan con dos de las bandas obtenidas en el caso del dopado con Sn. En la literatura [58, 82] se han descrito valores de energía de enlace del O 1s en el SnO_2 en el rango de 531.0-531.5 eV, por lo que la componente que hemos obtenido en 531.2 eV se puede asociar al enlace Sn-O, y la tercera componente (532.7 eV) se asocia con posibles impurezas que existan en la superficie de la nanoestructura.

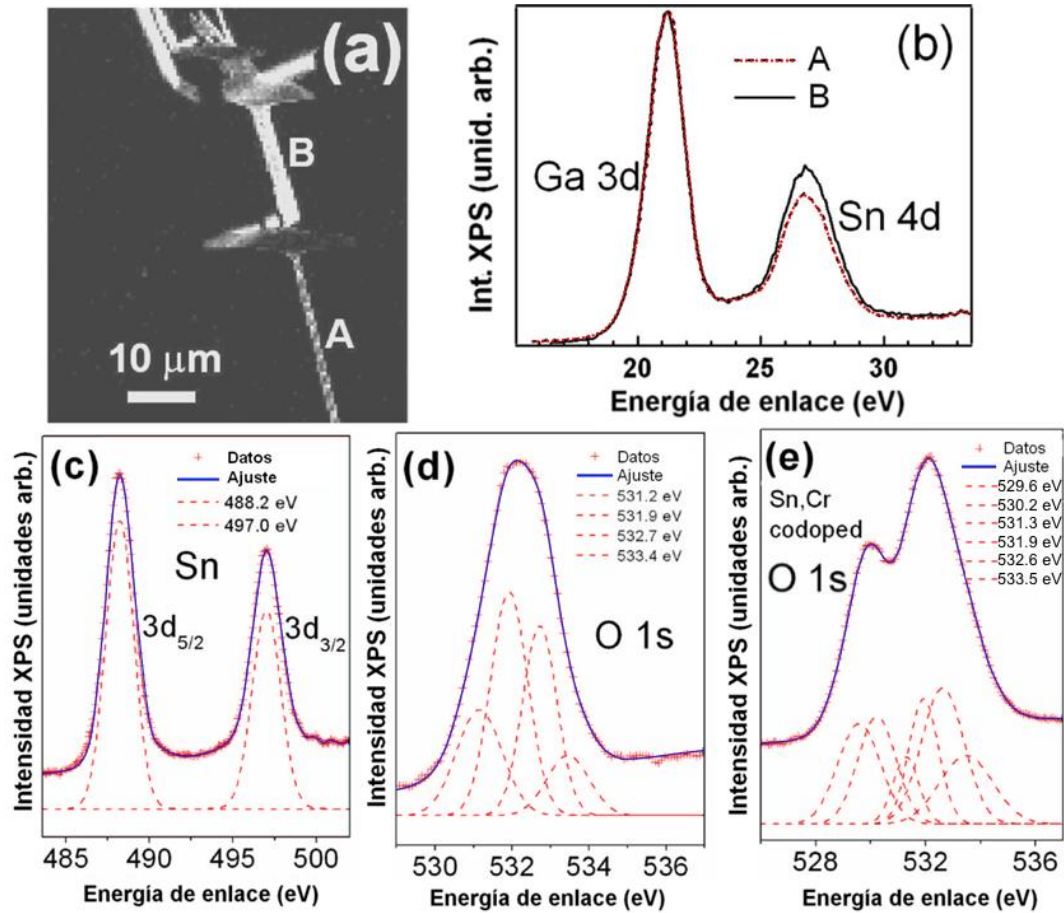


Figura 3.27. (a) Mapa de XPS del orbital Ga 3d de una nanoestructura de β - $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. (b), (c) y (d) Espectros de alta resolución de XPS para los orbitales Ga 3d, Sn 4d, Sn 3d y O 1s de una nanoestructura de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. (e) Espectro XPS del orbital O 1s de una nanoestructura de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn, Cr}$.

Por último, hemos obtenido el espectro del orbital O 1s en una muestra codopada con Sn y Cr (figura 3.28(e)), dado que este orbital O 1s es más sensible a la presencia de dopantes. Además de las cuatro componentes (531.3, 531.9, 532.6 y 533.5 eV) obtenidas en el caso del dopado único con Sn, en el caso del doble dopado (Sn, Cr) se obtuvieron dos bandas nuevas centradas en 529.6 y 530.2 eV que pueden asociarse con los enlaces del O en las matrices del Cr_2O_3 y SnO , respectivamente. Por otra parte, en las muestras codopadas con Sn y Cr, no se han podido resolver en los espectros de XPS los orbitales de estos elementos. Esto nos lleva a suponer que durante el segundo tratamiento para dopar con Cr las nanoestructuras ramificadas, se produce una reducción de Sn por debajo de los límites de detección de la técnica de XPS. Además, al no ser detectado tampoco el Cr,

también se puede concluir que su nivel de dopado es inferior a los límites de detección de la técnica de XPS.

También resultó de interés analizar mediante espectroscopia Raman las nanoestructuras ramificadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Sn y codopado con Sn y Cr. La figura 3.28 muestra los picos de Raman 350, 474, 630, 651 y 657 cm^{-1} característicos del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, obtenidos en nanohilos no dopados, dopados con Sn y codopados con Sn-Cr. Para el caso concreto de estructuras dopadas con Sn, el espectro Raman no muestra grandes diferencias con el obtenido para el caso no dopado: ni cambios en intensidades ni en sus anchuras a media altura (FWHM). Esto es de esperar debido a que la concentración media de Sn es baja (entorno al 1% at. de Sn). La única diferencia apreciable es la variación de la relación entre intensidades entre los picos de 651 y 657 cm^{-1} , como también se observó en el caso de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas con In. Se puede concluir que aunque el Sn influya significativamente en la formación de las microestructuras, en tipo y morfología, durante el crecimiento, las estructuras ramificadas presentan una muy alta calidad cristalina de la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, y mantienen sus características vibracionales, como se observa en la buena definición de los picos Raman obtenidos. Sin embargo, en el caso del codopado con Cr, se pueden apreciar unas pequeñas diferencias en el espectro Raman. Concretamente, el pico de 350 cm^{-1} presenta una mayor anchura y un hombro de mayor energía. La aparición de una componente adicional, normalmente a mayor energía, ocurre cuando se dopa con iones de igual valencia y más ligeros que el ion del material matriz al que sustituye la impureza [83], como sucede en nuestro caso, iones de Cr^{3+} sustituyendo a iones Ga^{3+} . En la literatura está ampliamente estudiado que los cationes Cr^{3+} en el caso del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ sustituyen a los cationes Ga^{3+} en las posiciones octaédricas. También es sabido que los modos de vibración Raman a frecuencias medias (310 - 480 cm^{-1}) se deben a deformaciones en las cadenas octaédricas de la celda unidad del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Esto explica la aparición de un hombro a mayores energías en el pico de 350 cm^{-1} . El codopado del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con Sn y Cr también favorece una mayor diferencia en

la relación de intensidades de los picos 651 y 657 cm^{-1} , como se observa en la figura 3.28(c). El resto de los picos son muy similares en forma, intensidad y anchura a media altura.

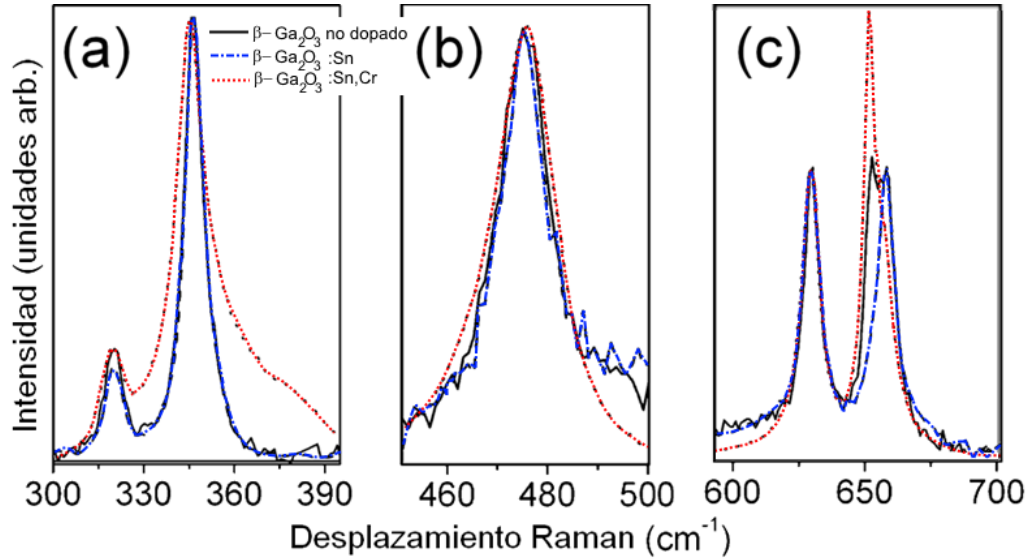


Figura 3.28. Espectros Raman localizados por tramos de energía correspondientes a varios modos de vibración de estructuras codopadas, dopadas con Sn y no dopadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

3.2.4. Formación de microbarras al dopar con Zn

Siguiendo con el estudio de la influencia del dopante en la morfología de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, nuestro estudio nos llevó a estudiar el efecto de la incorporación de un dopante tipo p como el Zn en la matriz de Ga_2O_3 [38, 84]. Para ello, el sustrato de Ga_2O_3 , sobre el que se ha depositado Ga metálico y polvo de ZnO como precursores, se introduce en un horno tubular horizontal y se somete a un tratamiento térmico consistente en un único escalón de 925 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 h, bajo un flujo de Ar de 0.8 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. De este modo se obtiene una alta densidad de microestructuras con forma de microbarras mayoritariamente, como las que se muestran en la figura 3.28. En tratamientos a esta misma temperatura, sin la presencia como precursor de polvo de ZnO, no se obtienen microbarras sino hilos, por lo que se asume que la presencia de Zn favorece esta morfología.

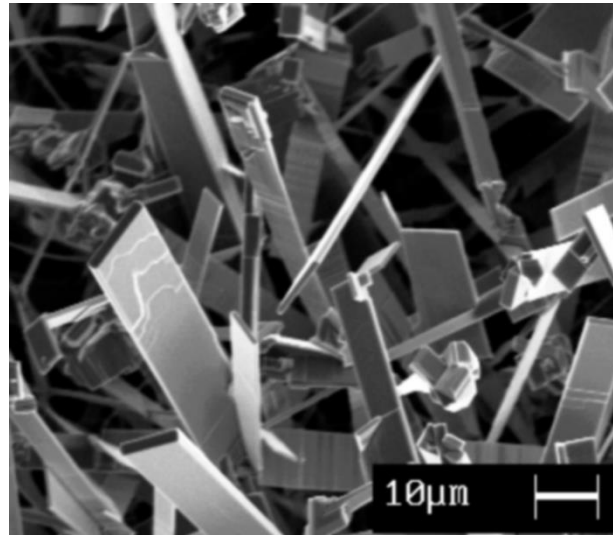


Figura 3.29. Imagen de SEM de las microbarras de Ga₂O₃:Zn.

Mediante TEM y EDX se ha estudiado la estructura y dirección de crecimiento de las microbarras, así como la composición de las mismas. En la figura 3.29(a) se presenta una imagen TEM de una microbarra característica de 2 micras de anchura y 10 micras de longitud. Las imágenes de HRTEM en distintas partes de la estructura muestran una alta calidad cristalina, como se observa en la figura 3.29(c). Se determinó que la dirección de crecimiento de este tipo de estructuras es la [001]. El patrón de SAED (figura 3.29(b)) muestra que el eje de zona es [110].

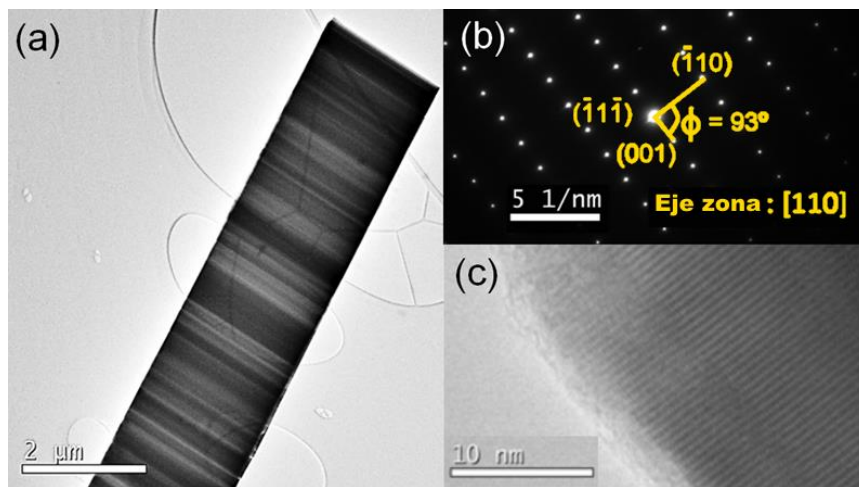


Figura 3.30. (a) Imagen de TEM de una microbarra característica, (b) patrón SAED correspondiente a la imagen de HRTEM (c) de la microbarra.

Para cuantificar la concentración de Zn que presentan estas microestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se realizó un microanálisis de EDX. En la figura 3.31 se muestran los espectros de EDX de una de las microbarras características de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ y de una microestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. Por comparación de ambos espectros se observa que la introducción de Zn en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ produce la aparición en el espectro de nuevas líneas asociadas al Zn. Concretamente, estas líneas se centran en 1.03 y 8.64 keV, correspondiéndose con las líneas L_β y K_α de este elemento. Las concentraciones de Zn medidas en estas microbarras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ características son menores que un 2 % atómico. En algunos casos están por debajo de los límites de detección del sistema de medida.

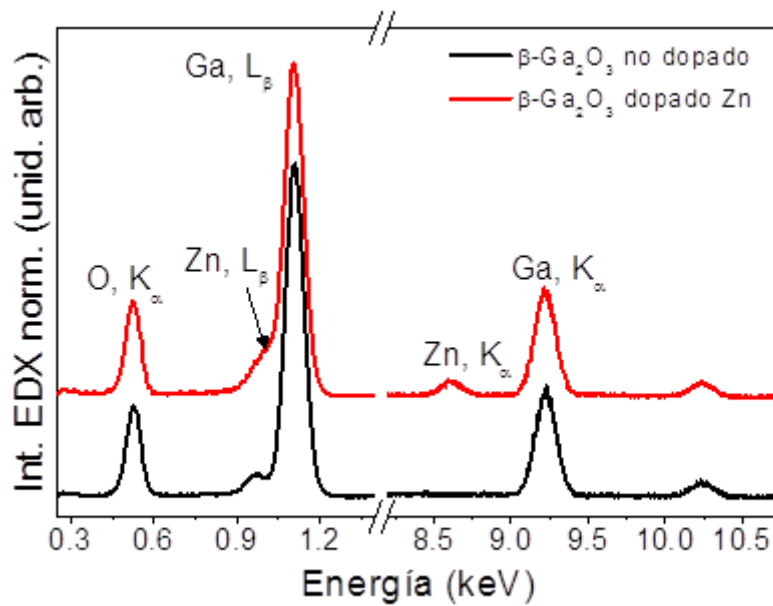


Figura 3.31. Espectros de EDX de una microbarra características de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ y una microestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Mediante medidas de espectroscopia Raman realizadas en microbarras características de esta muestra (figura 3.32(a)) se pudo comprobar que la introducción de Zn en bajas concentraciones (menores del 2 % at.) en la matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no produce cambios significativos en el espectro vibracional del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Las posiciones de los picos Raman obtenidos (figura

3.31(b)), coinciden con las de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado descritas previamente en este trabajo, así como en otros trabajos previos [61(63)]. Además, el ancho de las bandas de vibración obtenidas confirma la alta calidad cristalina de las microbarras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas con Zn, en concordancia con el análisis realizado mediante imágenes TEM. Para este tipo de microestructuras, tampoco se observan líneas Raman nuevas debidas a la introducción de Zn en $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

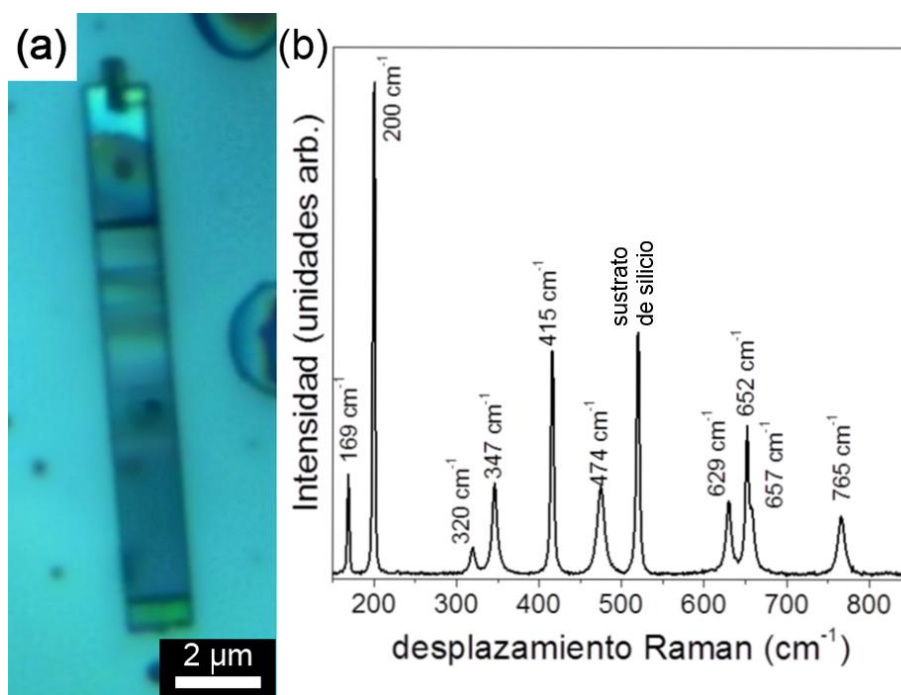


Figura 3.32. (a) Imagen óptica de una microbarra características de la muestra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$, y (b) espectro de Raman correspondiente a esa microbarra.

3.3. Conclusiones.

En este capítulo se ha descrito y estudiado la obtención y caracterización de diferentes tipos de nanoestructuras y microestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar mediante el mecanismo de crecimiento de evaporación-solidificación (VS), sin la necesidad de la utilización de catalizador, y utilizando como precursores Ga_2O_3 en polvo y Ga metálico. Asimismo, se ha analizado la influencia de la incorporación de dopantes a los precursores mencionados en el crecimiento de determinadas morfologías.

Mediante el control de las condiciones de crecimiento (duración, temperatura, flujo de gas inerte e impureza dopante) se han obtenido varias morfologías de interés. Concretamente, se han fabricado nanoestructuras como nanohilos, nanocintas, nanomuelles y el crecimiento organizado de estas, además de la obtención de nanoestructuras complejas, como nanohilos ramificados. Todas las estructuras obtenidas muestran una alta cristalinidad.

En este capítulo también ha sido materia de estudio la forma de dopado del β -Ga₂O₃. El dopado se ha producido, o bien durante el propio crecimiento de las nanoestructuras, mediante difusión, o bien posteriormente (una vez crecidas las estructuras) mediante implantación iónica o por difusión en un segundo tratamiento térmico. De los resultados obtenidos, se ha concluido que ambos métodos de dopado son efectivos, aunque cada uno presenta ciertas ventajas y desventajas. En particular, se ha demostrado que el dopado mediante difusión, permite la introducción del dopante en la matriz de β -Ga₂O₃ durante el crecimiento de las estructuras, pero no permite un alto control de la cantidad de dopante introducida. En cambio, la implantación iónica permite un alto control de la concentración del dopante introducido en nanoestructuras previamente crecidas, pero se hace necesario realizar un tratamiento térmico de recuperación del daño producido por el proceso de implantación.

En este sentido, mediante imágenes de SEM y HRTEM, y los patrones de SAED, se ha estudiado el daño producido en nanohilos de β -Ga₂O₃ por la implantación de Eu y Gd. Mediante estas imágenes se ha podido comprobar cómo después de someterlas a un recocido a 1100 °C, posterior a la implantación, se producía una recuperación total de ese daño. Asimismo, como novedad en este tipo de estudios, se presenta la monitorización con espectroscopía Raman de la recuperación de la calidad cristalina de las nanoestructuras al ser recocidas después de ser implantadas con Eu y Gd.

En el caso del dopado durante el crecimiento de las nanoestructuras se ha podido comprobar mediante diferentes técnicas (HRTEM, SAED, EDX,

XPS y espectroscopia Raman) que la influencia de la impureza dopante en la morfología de las estructuras. Se ha observado que la presencia de In en nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ produce la formación de maclas, así como la segregación de la misma impureza hacia los bordes, favoreciendo el crecimiento de nanoestructuras escalonadas. Además, se ha observado la variación de la relación de intensidades de los modos de vibración con la concentración del dopante. En los resultados también se muestra que la introducción de Zn en bajas concentraciones (menores del 2 % at.) en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ produce la formación de microbarras de alta calidad, sin modificar el espectro vibracional del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Por otra parte, los resultados presentados en este capítulo demuestran que la presencia de Sn durante el crecimiento de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ produce la aparición de defectos que modifican la dirección de crecimiento, y favorece la formación de partículas esféricas de Sn en las terminaciones de los nanohilos, lo que da lugar al crecimiento de ramas y nanohilos ramificados.

Como novedad, en este capítulo se presenta el estudio del efecto que produce el codopado con Cr de nanohilos ramificados de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. En particular, después del codopado con Cr, las nanoestructuras no presentan cambios en su morfología, salvo un ligero engrosamiento de las mismas. Asimismo, se ha observado que tampoco se modifica su alta calidad cristalina, aunque la introducción de Cr produce un aumento de la anchura de las líneas Raman asociadas a algunos modos de vibración.

En resumen, los resultados presentados en este capítulo muestran que se han logrado encontrar las condiciones experimentales adecuadas y el dopante adecuado para la obtención de una amplia variedad de morfologías con un alta calidad cristalina, además de conseguir dopar de manera eficiente las mismas.

Capítulo Cuatro

Crecimiento y caracterización de heteroestructuras y microestructuras jerárquicas



Tras mostrar en el Capítulo anterior el crecimiento de nanoestructuras simples, otro tema de gran interés es el control del crecimiento de nanoestructuras con arquitecturas más complejas, como pueden ser las nanoestructuras jerárquicas y las heteroestructuras, así como materiales ternarios o cuaternarios. En la literatura se ha publicado el crecimiento de ese tipo de estructuras mediante técnicas como la litografía o el ataque químico (*etching*) [13, 16], y la obtención de materiales ternarios y cuaternarios mediante complejos tratamientos químicos [85]. Sin embargo, actualmente, todos los esfuerzos se centran en obtener este tipo de estructuras y materiales mediante métodos de crecimiento más simples, como la evaporación química [86].

En este capítulo de tesis se presenta el estudio realizado para la obtención de microestructuras y materiales complejos basados en óxido de galio mediante mecanismos de evaporación térmica. En el caso de las heteroestructuras, el trabajo se ha centrado en heteroestructuras de tipo ramificado y de tipo coaxial de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. En el caso de microestructuras jerárquicas, se ha estudiado la influencia del dopante Mn como causa de este tipo de crecimiento en el ZnGa_2O_4 .

4.1. Heteroestructuras de óxido de galio y óxido de estaño

Mediante la modificación de las condiciones del tratamiento de Ga metálico en presencia de SnO_2 hemos conseguido obtener heteroestructuras $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ de tipo ramificado y coaxial en abundancia, como se muestra en la figura 4.1. Para la obtención de estas heteroestructuras coaxiales y heteroestructuras ramificadas se realizó un tratamiento térmico durante 16 horas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de argón de 0.8 l por minuto . En este tratamiento se utilizó una pastilla de polvos compactados de Ga_2O_3 sobre la que se depositó Ga metálico y polvos de SnO_2 , y todo el proceso se produjo en presencia de polvos de Cr_2O_3 . La mayoría de las estructuras obtenidas presentaban un aspecto más complejo que las mostradas en el capítulo anterior de esta tesis. En la figura 4.1 se muestra un conjunto de las estructuras características obtenidas mediante este tratamiento.

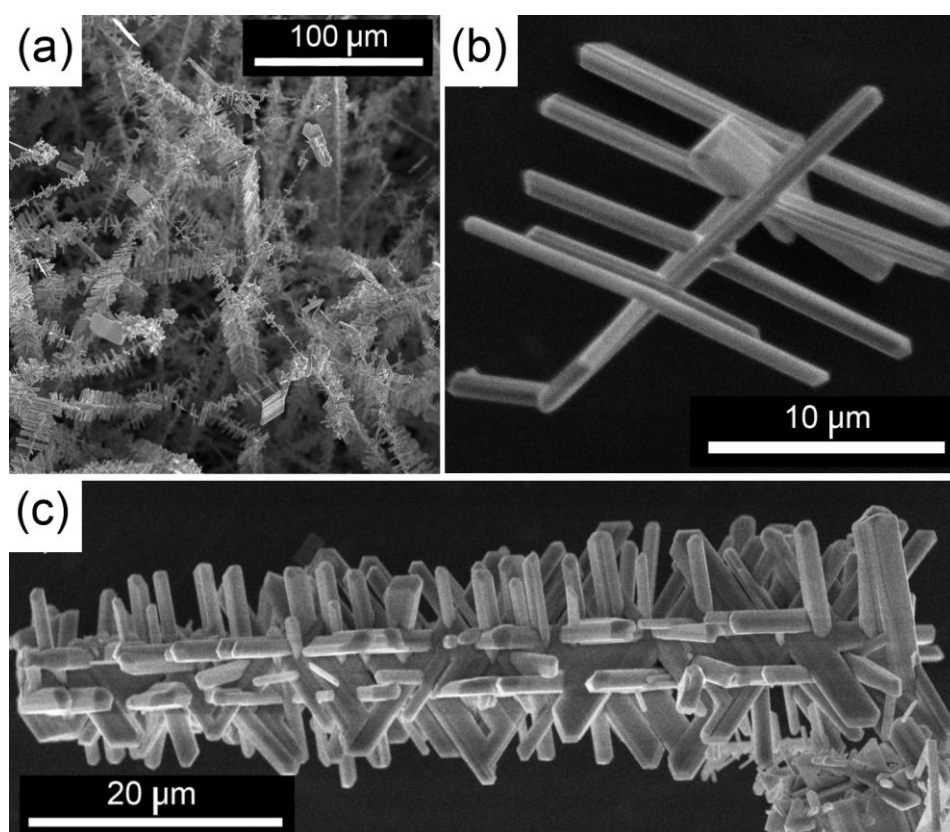


Figura 4.1. (a) Imagen den SEM a bajos aumentos de la superficie del sustrato sobre el que han crecido las estructuras, (b) estructura ramificada con crecimiento perpendicular de ramas, y (c) estructura con una alta densidad de ramas.

Como se aprecia en la figura, la mayoría de estas estructuras presentan una morfología ramificada y compleja por lo que se llevó a cabo una investigación más profunda, como se detalla a continuación. Las estructuras obtenidas fueron depositadas en un sustrato de Si para llevar a cabo su caracterización. El análisis morfológico en el SEM, mostró que existen dos tipos característicos y diferenciados de morfologías, como las estructuras mostradas en la figura 4.1(b)-(c). Por un lado, estructuras ramificadas que presentan un tronco central que es atravesado de manera perpendicular por ramas (figura 4.1(b)). Por otro, microestructuras alargadas más gruesas, que muestran una alta densidad de ramas que siguen diferentes direcciones preferentes (figura 4.1(c)).

4.1.1. Heteroestructuras ramificadas

La figura 4.2(a) muestra una estructura representativa formada por un nanohilo central con un diámetro de 600 nm y 18 μm de longitud, atravesado perpendicularmente por varios nanohilos de diámetro mínimo aproximado de 600 nm y unas 7 μm de longitud. El análisis de EDX (figura 4.2(b)) revela que el tronco de la estructura está compuesto por Ga y O, mientras que las ramas se componen de Sn y O. Por tanto, basándonos en la cuantificación realizada con el sistema de microanálisis, se puede deducir que el proceso de crecimiento ha dado lugar a la formación de heteroestructuras de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

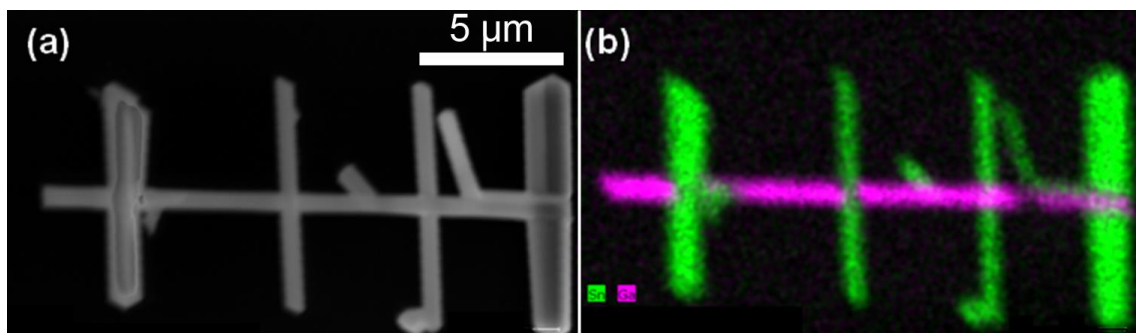


Figura 4.2. (a) Imagen de SEM de una heteroestructura ramificada de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, y (b) mapa de EDX correspondiente a la misma heteroestructura, donde el Ga se representa en rosa y el Sn en verde.

El grosor que presentan las estructuras dificulta su caracterización estructural en el TEM, por lo que en este caso se decidió estudiar su estructura cristalina mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD) en el SEM, con el objetivo de identificar la fase de las ramas que contienen presumiblemente óxido de estaño. En la figura 4.3(b)-(d) se muestran en detalle las zonas de unión entre el tronco y las ramas de la estructura mostrada en la figura 4.3(a). Hemos etiquetado en la figura 4.3(b) con las letras A, B y C el tronco, la rama y la zona de unión de ambos, respectivamente. Las imágenes de la figura 4.3(e) presentan los patrones de difracción de electrones de Kikuchi en cada uno de los puntos anteriores (A, B y C). En particular, las líneas de Kikuchi obtenidas en A se ajustan a la fase monoclinica del Ga_2O_3 y en B a la fase rutilo del SnO_2 , mientras que el patrón de Kikuchi obtenido en el punto C no se puede atribuir a una sola fase, sino que es una combinación de ambas. Para completar el estudio, realizamos una serie de nueve patrones de EBSD (figura 4.4) en varios puntos a lo largo de una línea desde la rama de SnO_2 (figura 4.4(a)) hasta el tronco de Ga_2O_3 (figura 4.4(i)), pasando por el área de intersección de ambos. El análisis de los patrones obtenidos muestra una transición no abrupta desde la fase rutilo del SnO_2 a la fase monoclinica del Ga_2O_3 , observándose cómo las líneas correspondientes a los planos cristalográficos del rutilo van desapareciendo, mientras surgen las líneas correspondientes a la fase monoclinica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

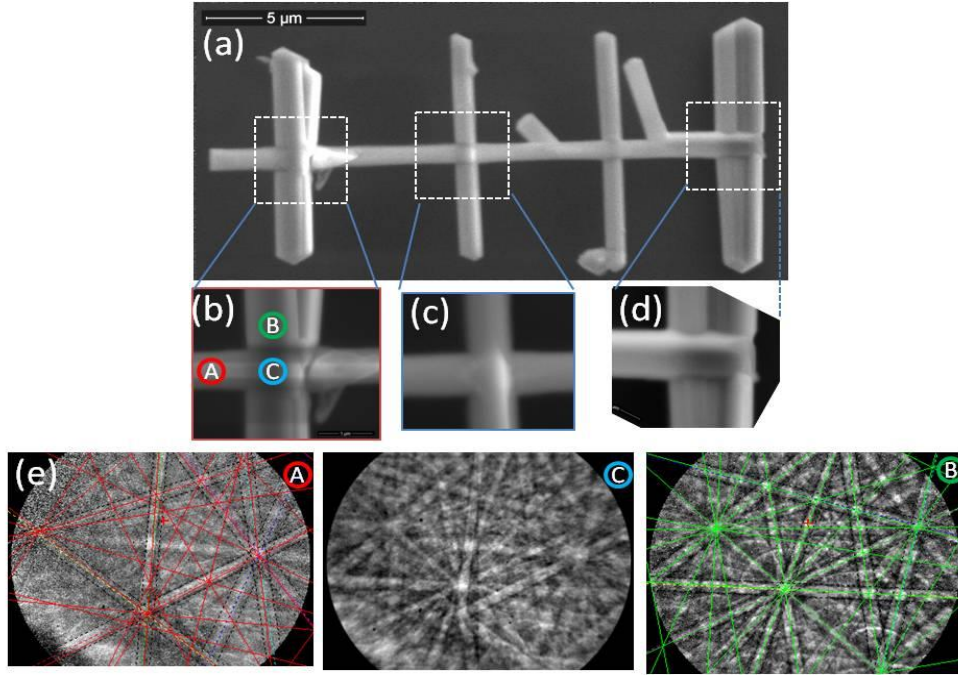


Figura 4.3. (a) Imagen de SEM de una heteroestructura ramificada característica. (b) - (d) imágenes a mayores aumentos de los puntos de cruce. En (e) se muestran los patrones de Kikuchi de los puntos A, B y C señalados en (b). El punto A corresponde al tronco, el punto B es representativo de las ramas y el punto C es la intersección entre el tronco y las ramas. Se muestran la identificación de las líneas Kikuchi del β -Ga₂O₃ (rojo) en A y la fase rutilo SnO₂ (verde) en B. El patrón en el punto C es una combinación mixta de ambas fases.

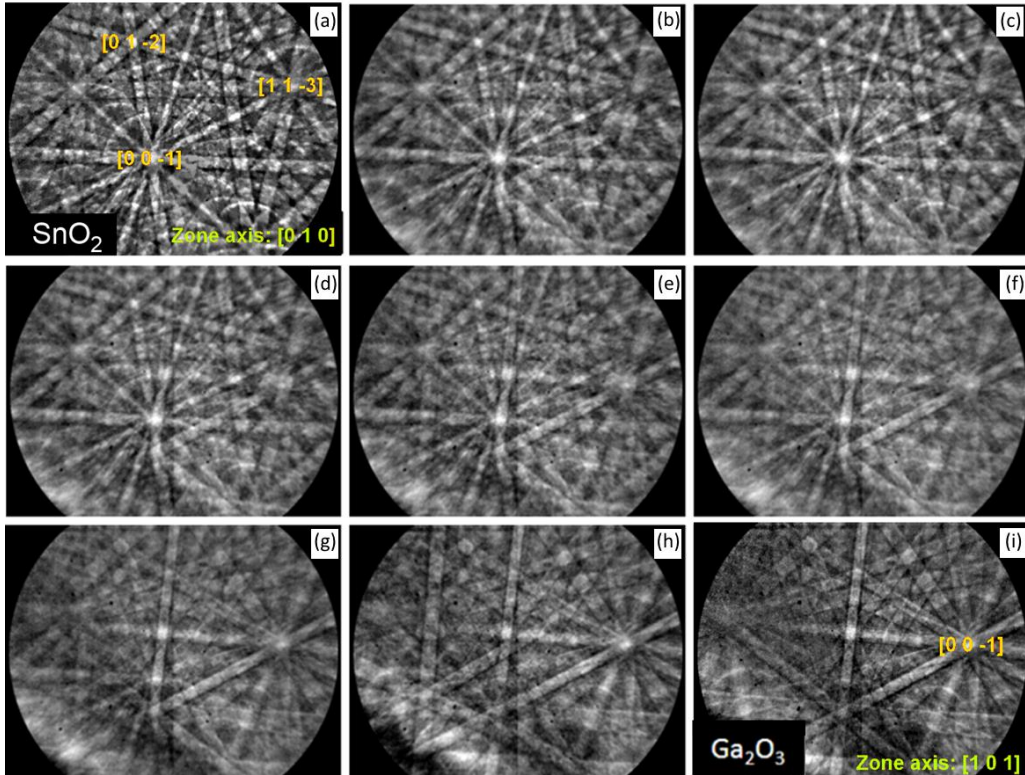


Figura 4.4. Patrones de Kikuchi realizados en nueve puntos a lo largo de una línea desde la rama hasta el tronco de la heteroestructura ramificada mostrada en la figura 4.3.

De los resultados obtenidos mediante EBSD se concluye que la estructura cristalina de las ramas laterales es la fase rutilo del SnO_2 , mientras la del tronco es la fase monoclinica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, como presentamos a continuación.

Como complemento a esta caracterización estructural con EBSD, se estudiaron las propiedades vibracionales de las heteroestructuras ramificadas mediante espectroscopia Raman. Para ello, se realizaron medidas con esta técnica en los mismos puntos descritos anteriormente (figura 4.5) correspondientes a tronco, rama y zona de la unión. En el tronco se obtuvo un espectro Raman con los picos de la fase monoclinica del Ga_2O_3 . El espectro es idéntico al observado en $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ masivo o en forma de nanohilos sin dopar y que se han presentado en el capítulo 3. Para el caso de la rama se obtuvieron los picos Raman centrados en 474.3, 632.5 y 773.8 cm^{-1} correspondientes a los modos E_g , A_{1g} y B_{2g} , respectivamente, de la fase tetragonal, D_{4h}^{14} ($P42/mnm$), del SnO_2 . Estos valores corresponden a los que se encuentran en la literatura [87]. Adicionalmente a los picos fundamentales, se han observado otros picos de menor intensidad, centrados en 694.7 y 719.4 cm^{-1} . En la literatura [84, 87], las bandas de menor intensidad en la región situada entre 475 y 775 cm^{-1} se atribuyen a la activación del desorden y su intensidad y posición dependen del tamaño.

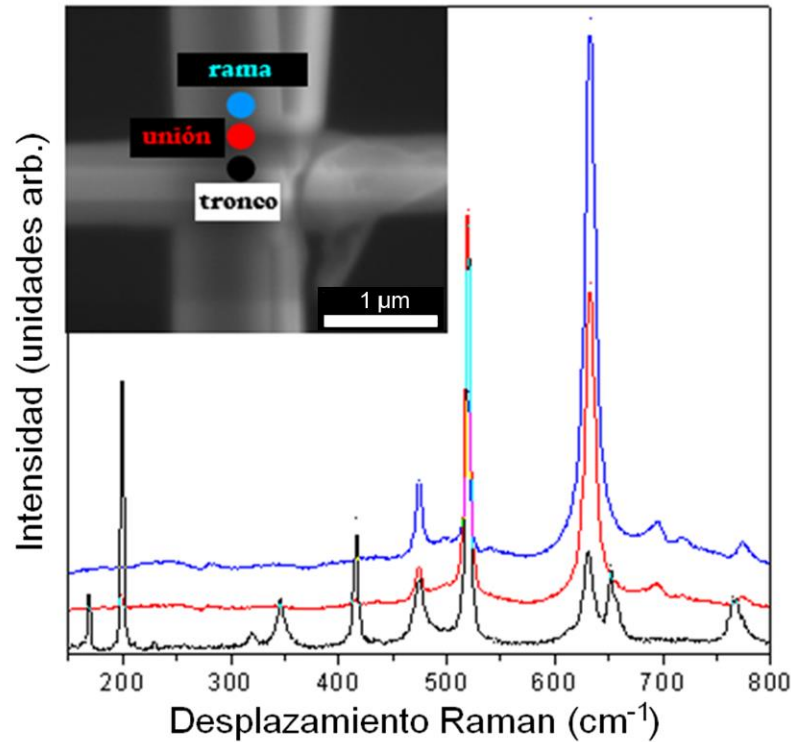


Figura 4.5. Espectros Raman para los puntos señalados en la imagen de SEM mostrada: rama (azul), unión (rojo) y tronco (negro).

En todos los espectros Raman, se observa un pico centrado en 520 cm⁻¹ que corresponde al Si utilizado como sustrato para analizar las estructuras. En el punto de unión de la rama con el tronco, se obtienen los modos de vibración de los dos compuestos (β -Ga₂O₃ y SnO₂). También se realizó un análisis Raman a lo largo de una línea (como en el caso de EBSD) y no se observaron en la región cercana a la unión, ni bandas extras a las de los dos materiales, ni desplazamientos de las bandas; únicamente se observó una progresiva reducción de las intensidades de los picos Raman de un óxido, según van aumentando la intensidad de los picos Raman correspondientes al otro óxido.

Aunque es posible que exista una pequeña distorsión de la estructura cristalina debido a la intersección de las dos fases cristalinas (Ga₂O₃ y SnO₂), los resultados de espectroscopia Raman obtenidos muestran una alta calidad cristalina en la zona de unión.

Los resultados mostrados en este apartado constituyen un estudio novedoso en heterouniones en heteroestructuras ramificadas del que no existe literatura previa, salvo los que tratan de heterouniones planas.

4.1.2. Heteroestructuras ramificadas coaxiales

Como se ha indicado en la introducción al apartado 4.1 de este capítulo, el segundo tipo de estructuras que obtuvimos en estos tratamientos consiste en microestructuras que presentan, a lo largo de ellas, un crecimiento de una alta densidad de ramas en diferentes direcciones (figura 4.1(c)).

Como estructuras representativas de este tipo de morfología se muestran en la figura 4.6 dos estructuras de varias micras diámetro y algunas decenas de micras de longitud. En la figura 4.6(a) se presenta una estructura alargada de una 4 micras de diámetro y que no muestra apenas crecimiento de ramas. El estudio de la composición de estas estructuras se realizó mediante mapas de EDX para el Ga y el Sn a diferentes voltajes de aceleración del haz de electrones. Concretamente se utilizaron valores de voltaje de 15, 20 y 30 kV. Como se explicó en el capítulo 2.2.2, la profundidad de penetración de los electrones se relaciona con el potencial de aceleración aplicado (a mayor potencial, mayor penetración en el material). En los mapas de EDX mostrados en la figura 4.6(a) se observa que para valores de 15 y 20 kV no se obtiene señal de Ga, mientras que para 30 kV de potencial de acelerador se obtiene una señal de Ga homogénea a lo largo de toda la estructura. En el caso de la estructura representativa presentada en la figura 4.6(b), posee una longitud cercana a los 90 μm y un diámetro entorno a los 7 μm , con crecimiento de una alta densidad de ramas. Además, se muestran los mapas de EDX obtenidos a 15 y 30 kV de potencial acelerador para las líneas del Ga y del Sn. En este caso, también se obtuvo una señal homogénea de Sn para todos los valores de potencial acelerador, y como en el caso de la figura 4.6(a), la señal de Ga se comenzaba a obtener entorno a los 30 kV. Se observa que debido al espesor y alta densidad de las

ramas, aparecen efectos de sombra en el mapa de EDX del Ga, por lo que su señal no aparece de forma homogénea a lo largo de todo el eje de la estructura.

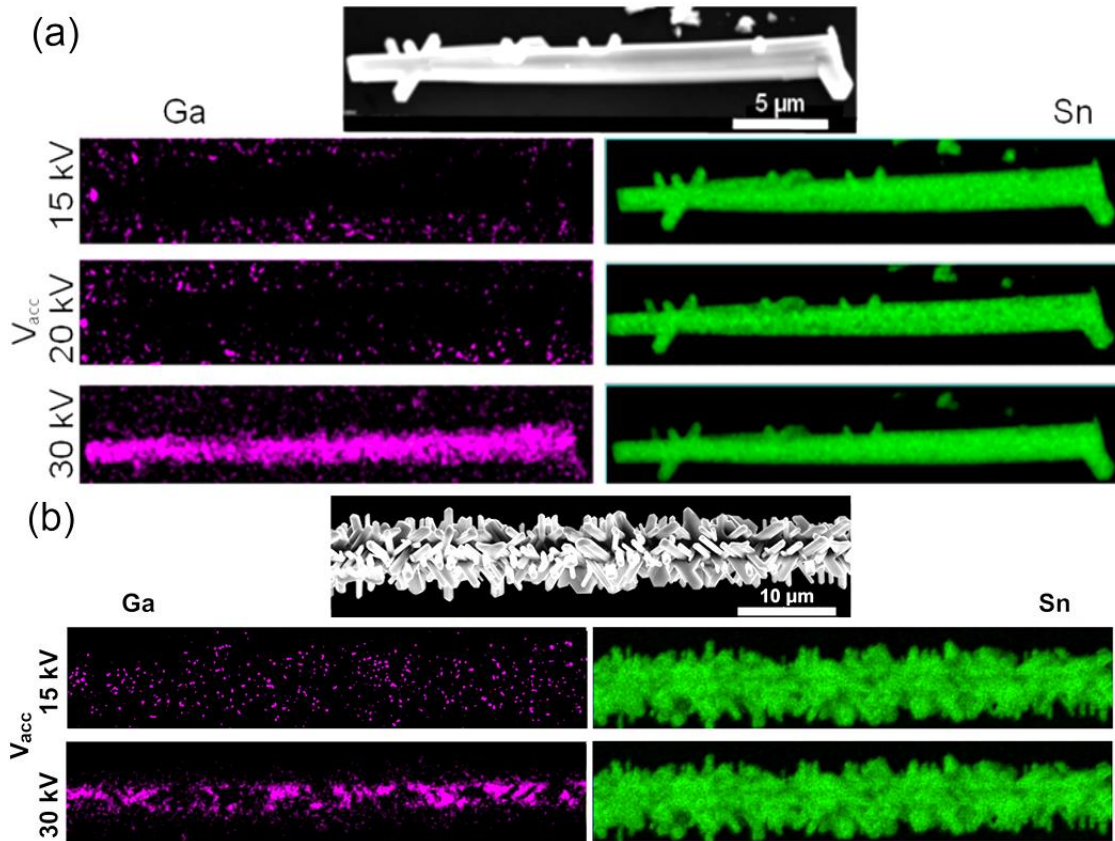


Figura 4.6. Heteroestructuras coaxiales, con sus respectivos mapas de EDX de Ga (rosa) y Sn (verde), a distintos voltajes de aceleración, (a) con baja densidad de ramas, y (b) con alta densidad de ramas.

De estas imágenes se pueden deducir varios resultados importantes: (i) que las ramas emergentes del tronco principal solo contienen Sn y O; (ii) que el Sn también está presente en los troncos; y (iii) el Ga se detecta en el tronco cuando los electrones penetran una profundidad suficiente en el material. Estos resultados indican que las estructuras estudiadas presentan un núcleo central de Ga_2O_3 recubierto por una capa de SnO_2 , a partir de la cual crecen ramas de este mismo compuesto.

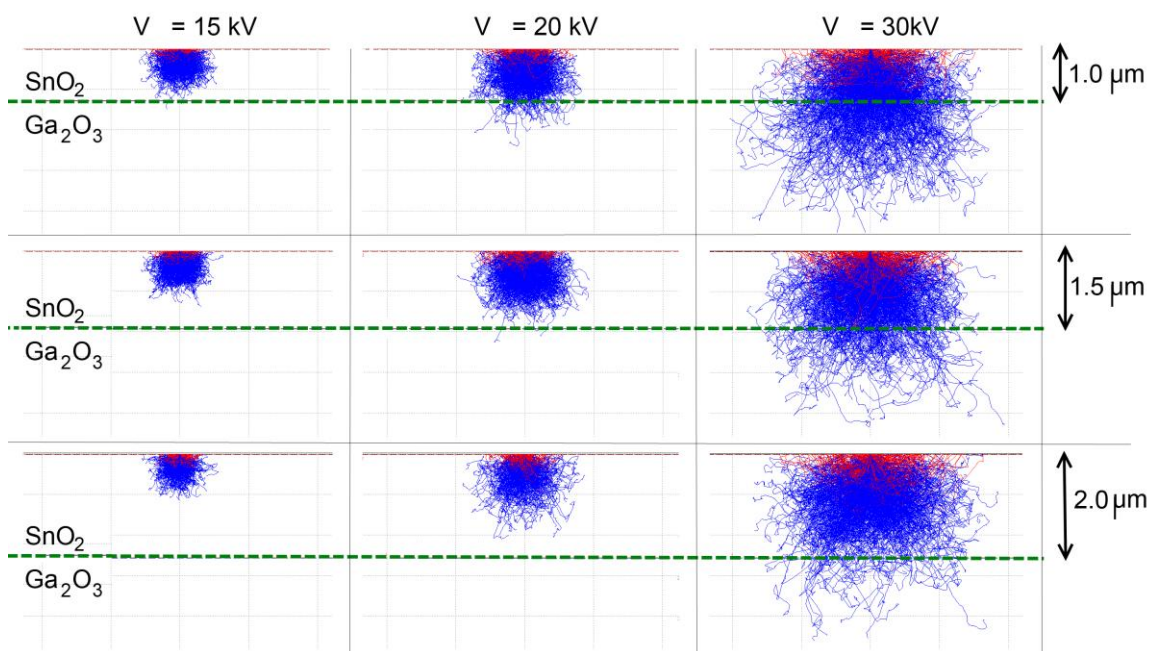


Figura 4.7. Resumen de las simulaciones realizadas con CASINO para distintos voltajes aceleradores del haz de electrones y distintos espesores de la capa de SnO_2 .

De los resultados obtenidos, destacamos que se ha conseguido crecer heteroestructuras coaxiales. El siguiente paso que se propuso fue obtener de manera aproximada el valor del espesor de la capa de SnO_2 que recubre el núcleo de Ga_2O_3 . Para realizar esta estimación se utilizó el programa CASINO, basado en cálculos por el método de Montecarlo, que nos permite simular la interacción de los electrones con una muestra determinada. En este caso, estudiaremos la penetración de los electrones al variar dos parámetros: el potencial de aceleración (V_{acc}) y el espesor (d) de la capa de SnO_2 que recubre el hilo central de Ga_2O_3 . Esto nos dará una estimación del valor máximo del espesor de la capa de SnO_2 . En la figura 4.7 se presenta un resumen de las simulaciones realizadas para espesores de la capa de SnO_2 de 2.0, 1.5 y 1.0 μm , con voltajes aceleradores del haz de electrones de 15, 20 y 30 kV. Como se observa, para espesores de la capa de SnO_2 de 1.0 μm se obtiene señal del núcleo de Ga a voltajes aceleradores superiores a 20 kV, lo cual no se corresponde con los resultados obtenidos con microanálisis EDX. En cambio, para espesores de la capa de SnO_2 de 1.5 μm , se observa que la señal de Ga para voltajes aceleradores de 20 kV cae drásticamente, obteniéndose señal muy débil y casi indetectable de Ga. Mientras que para

un espesor de la capa de SnO_2 de $2.0\ \mu\text{m}$, se observa que sólo para voltajes aceleradores cercanos a los 30 kV se comenzaría a detectar la señal de Ga. De los resultados obtenidos con la simulación realizada con el programa CASINO y de los obtenidos con microanálisis de EDX, se podría concluir que la capa de SnO_2 que recubre el núcleo de Ga_2O_3 tendría un espesor máximo de cerca de $1.5\ \mu\text{m}$, que es el caso límite para el cual no se obtendría una señal detectable del núcleo central de Ga_2O_3 .

En este caso, al tratarse de una heteroestructura coaxial de varias micras de diámetro, otras técnicas que se emplean en este trabajo de tesis sólo nos proporcionarían información de la capa superior (TEM o EBSD), por lo que quedaría para un futuro trabajo utilizar un método adecuado de adelgazamiento o corte que nos permita estudiar este tipo de heteroestructuras en su sección transversal.

4.2. Fabricación de microestructuras jerárquicas de compuesto ternario y cuaternario basado en óxido de galio.

Dentro del panorama general de la ciencia de los materiales, el desarrollo de nuevos materiales semiconductores continúa siendo uno de los ejes centrales de las investigaciones. Debido al desarrollo de las técnicas de crecimiento, es posible la obtención de materiales semiconductores ternarios o cuaternarios a partir de la mezcla de materiales semiconductores binarios. Además, mediante el control de la estequiometría de los mismos, se conseguiría obtener materiales que permitiesen manipular los valores de banda de energía y otras propiedades físicas de acuerdo con las necesidades tecnológicas [88, 89].

Con el desarrollo de la nanotecnología, a esta búsqueda de nuevos materiales con nuevas propiedades, se le suma la búsqueda de un orden jerárquico a escala micro- y nanométrica. Esto haría indispensable la búsqueda de técnicas de crecimiento de escasa complejidad, como las técnicas de evaporación, que permitiesen la fácil obtención de estos nuevos

materiales jerarquizados. Este trabajo de tesis, y concretamente este apartado, presenta los resultados obtenidos al unificar estas dos líneas de investigación.

4.2.1. Obtención del galato de zinc.

Con el fin de encontrar las condiciones ideales de obtención de galato de zinc (ZnGa_2O_4), se sinterizaron diferentes muestras en un horno tubular horizontal en condiciones de atmosfera dinámica de Ar, a diferentes temperaturas, durante 15 h y con diferentes sustratos. En todos los casos los sustratos consistían pastillas, de 7 mm de diámetro y 2 mm de altura, formadas con una mezcla de polvos sin moler de Ga_2O_3 y ZnO , y se utilizó como precursor tanto la propia pastilla como una lasca de Ga metálico. Concretamente se utilizaron tres relaciones de concentración en peso para la formación de sustrato: 40/60, 50/50 y 60/40 % de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

En este apartado se analizan los resultados obtenidos mediante los tratamientos realizados a temperaturas comprendidas entre 1300 y 1400 °C, al no mostrar variaciones significativas las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 1300 °C, y conocerse que el punto de fusión del galato de zinc es cercano a los 1450 °C [84].

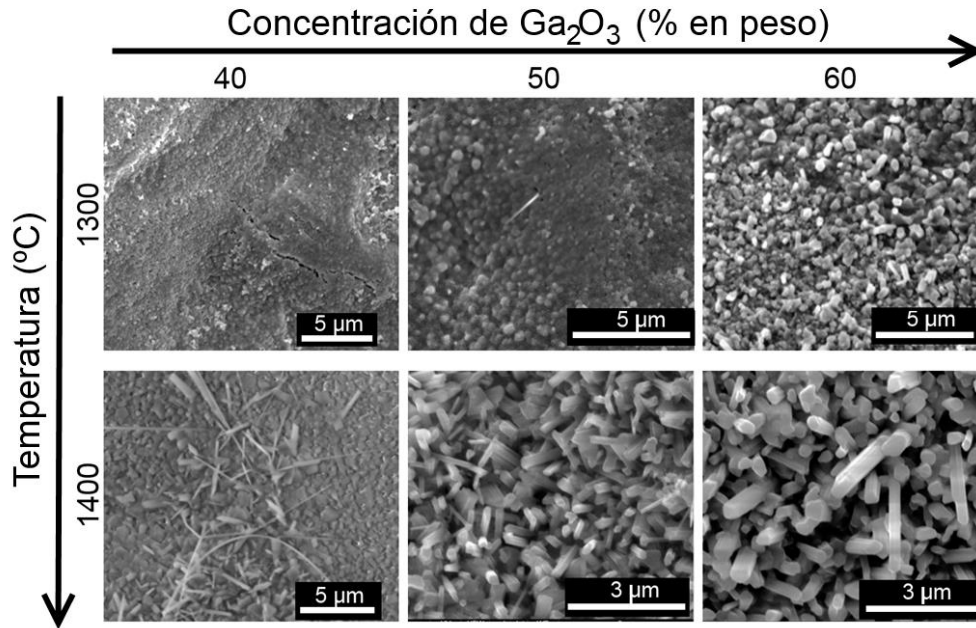


Figura 4.8. Imágenes de SEM representativas de las muestras sintetizadas en función de la concentración en peso de los polvos de Ga₂O₃ en el sustrato y de la temperatura de sinterizado.

En la figura 4.8 se muestran las imágenes de SEM representativas formando una tabla con la evolución de la morfología obtenida con el aumento de la temperatura y de la concentración de Ga₂O₃ en el sustrato. Como un primer resultado se obtiene que el aumento de la temperatura de sinterizado favorece el crecimiento de estructuras sobre el sustrato, como puede apreciarse en la figura 4.8. Se observa además que al variar la concentración de Ga₂O₃, la morfología obtenida varía de tamaño.

Las medidas de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman confirman que la formación de galato de zinc comienza para temperaturas superiores a 1300 °C y a concentraciones de Ga₂O₃ superiores al 50 %, en peso. Como se puede observar en la figura 4.8, la formación de una alta densidad de estructuras cristalinas poliédricas alargadas se produce para el caso concreto de tratamientos simples realizados en el horno tubular horizontal a temperaturas de 1400 °C, bajo un flujo de Ar de 0.8 l.min⁻¹, y utilizando como precursores Ga metálico y el sustrato obtenido de la mezcla

de polvos de Ga_2O_3 y ZnO en una relación de concentraciones de 60/40 % en peso, respectivamente.

Con el fin de estudiar las estructuras cristalinas poliédricas obtenidas, éstas se depositaron sobre cinta adhesiva de carbono. La estequiometría de las mismas y su estructura fueron estudiadas mediante microanálisis de rayos X (EDX) y espectroscopia Raman, respectivamente. Para microestructuras características de esta muestra, como las mostradas en la figura 4.9, se obtuvieron mediante la cuantificación realizada por EDX, valores de concentración atómica para el Zn superiores al 10%. Por otra parte, en todas las estructuras analizadas, se observó que la relación de concentración entre el Zn y Ga siempre era de 1:2, siendo esta estequiometría constante en toda la estructura. Por tanto, la estequiometría de las microestructuras se espera que corresponda a la del galato de zinc (ZnGa_2O_4), en lugar de un óxido de galio dopado con Zn.

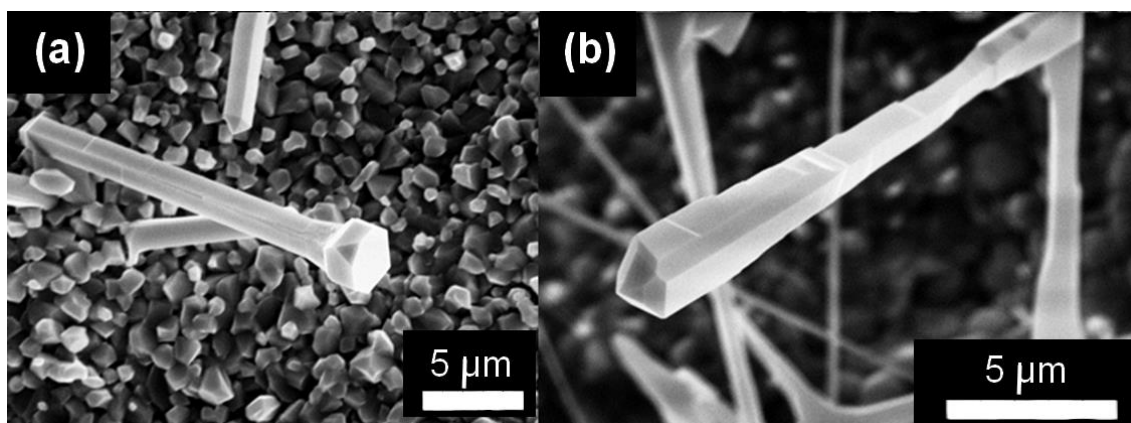


Figura 4.9. Imágenes de SEM de las microestructuras características obtenidas, (a) con terminación plana y (b) con terminación con simetría piramidal.

Con el fin de confirmar que las microestructuras obtenidas estaban formadas por galato de zinc, se estudió su estructura cristalina mediante la espectroscopia Raman. En la figura 4.10 se presentan los espectros característicos de las microestructuras obtenidas mediante este tratamiento y del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Zn. Como se puede observar, en el caso de las microestructuras características de esta muestra, como las mostradas en la

figura 4.9, aparecen únicamente tres picos centrados en 611, 672 y 713 cm^{-1} que en la literatura se han identificado con los modos T_{2g} (611 cm^{-1}), A_{1g} (714 cm^{-1}) y el 672 cm^{-1} de ZnGa_2O_4 [90, 91]. El espectro de Raman no indica la formación de otras fases y muestra que estas estructuras poliédricas presentan una alta calidad cristalina.

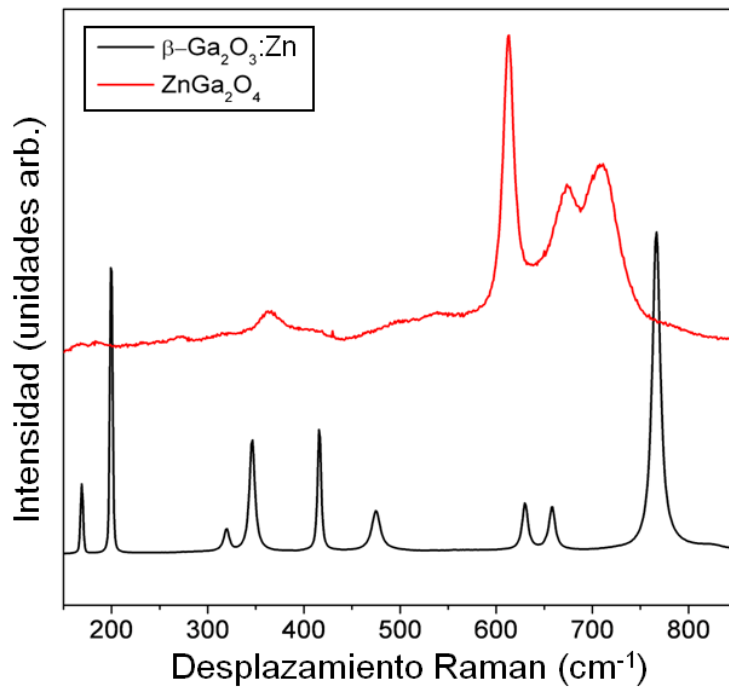


Figura 4.10. Espectros Raman de las microestructuras de galato de zinc (rojo) y de óxido de galio dopado con Zn (negro).

En general, el proceso de crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnGa_2O_4 no es sencillo, como así demuestra la poca bibliografía existente al respecto [92, 93]. Por tanto, los resultados obtenidos demuestran el crecimiento de microestructuras poliédricas de galato de zinc mediante métodos de evaporización-solidificación (VS), a partir de la evaporación térmica de Ga sobre un sustrato que contiene una mezcla en diferente porcentaje (60%-40%) de Ga_2O_3 y ZnO .

4.2.2. Microestructuras jerárquicas de galato de zinc

Como se mostró en el apartado 3.1.2 del Capítulo 3, mediante la utilización de un horno de calcinación y una pastilla de Ga_2O_3 como único precursor, se obtenía el crecimiento lateral organizado de nanohilos de β -

Ga₂O₃ sobre microcristales del mismo compuesto. Asimismo, basándonos en los procesos de obtención de microcristales con crecimiento lateral de nanohilos y las pruebas realizadas durante el sinterizado del galato de zinc, se consiguieron las condiciones adecuadas de crecimiento y formación de microestructuras jerárquicas.

Las microestructuras se obtuvieron a partir de una mezcla de 60% en peso de polvos de Ga₂O₃ y 40% en peso de polvos de ZnO. En este caso, la mezcla de polvos se muele en un molino de bolas, y una vez homogeneizado el tamaño de grano de los polvos, se compactan formando una pastilla como ya hemos descrito en anteriores casos. La pastilla se somete a un tratamiento térmico en un horno de calcinación a una temperatura de 1400°C durante 10 horas bajo un flujo de Ar de 1.6 l.min⁻¹. Se observó la formación de un elevado número de micro- y nanoestructuras sobre la pastilla que, en este caso, actúa tanto de fuente de material como de sustrato. Medidas posteriores de microanálisis de rayos X (EDX) y espectroscopia Raman confirmaron que, tanto la estequiometría como la estructura cristalina, se corresponden con el ZnGa₂O₄. La figura 4.11(a) muestra una imagen de SEM de una de las microestructuras características obtenidas de galato de zinc (ZGO). Se observó que la mayoría de las estructuras obtenidas consisten en microbarras que presentan crecimiento lateral de pequeños nanohilos.

El galato de zinc (ZnGa₂O₄), de igual modo que el óxido de galio, es un óxido transparente conductor (TCO) con una banda de energías prohibidas muy ancha. Concretamente el ZnGa₂O₄ presenta un valor de ancho de banda de energía prohibida de 4.4-4.7 eV [94], dependiendo del tratamiento de obtención, y una estructura cristalina cúbica de tipo espinela (Fd3m) [91]. Se ha convertido en un material bastante atractivo para su estudio debido a sus potenciales aplicaciones, tales como dispositivos de emisión de campo (*field emission display*, FED) a bajos voltajes o dispositivos fluorescentes en el vacío (*vacuum fluorescent display*, VFD). Su amplia banda de energías prohibidas lo hace un buen candidato a ser dopado con elementos de alta

eficiencia luminiscente. Como candidatos tenemos el Mn^{2+} y Cr^{3+} , que presentan transiciones intraiónicas en el visible y una alta eficiencia luminiscente.

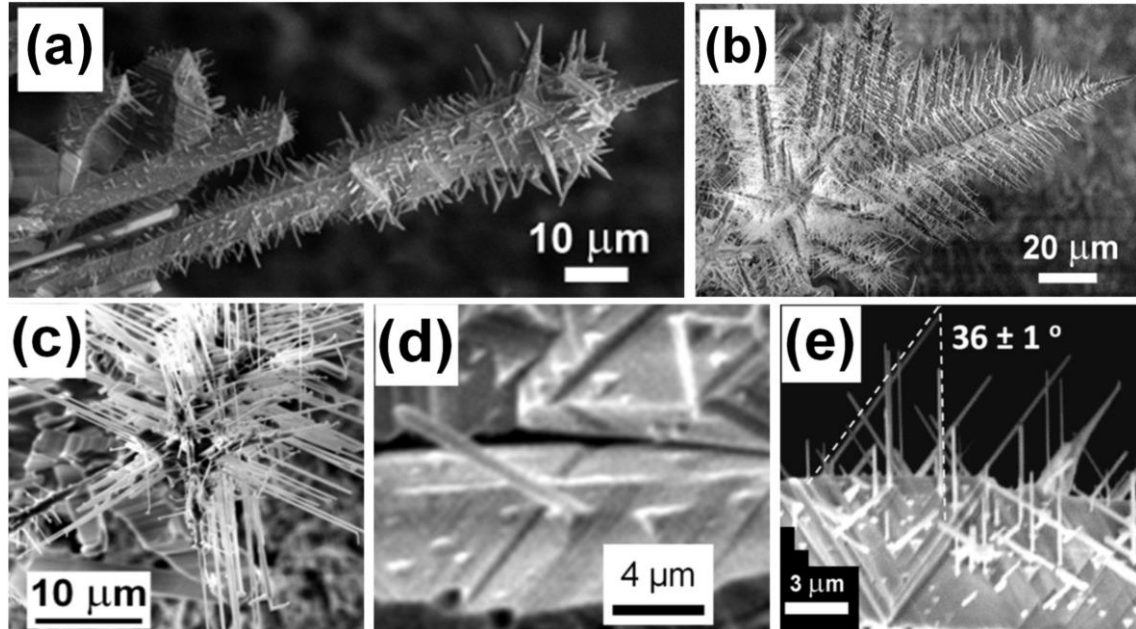


Figura 4.11. Imágenes de SEM de estructuras características de (a) ZGO y (b)-(e) ZMGO.

Con el objetivo de analizar la influencia del Mn en la morfología y propiedades ópticas de estas estructuras, se obtuvieron microestructuras de una aleación de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ (ZMGO). Con ese fin, se realizó el mismo tratamiento descrito para el ZGO, pero en este caso se añadió Mn a la mezcla de polvos de las pastillas utilizadas como fuente de material y sustrato. Concretamente, la mezcla de polvos estaba formada por un 10% en peso MnCO_3 y 90% en peso de la mezcla anterior. Se obtuvo una clara dependencia de la morfología de las estructuras con la presencia del MnCO_3 (figura 4.11(b)-(e)). Se puede observar que una gran cantidad de nanohilos con orientación bien determinada crecen en los laterales de la microestructura de forma jerárquica (fig. 4.11(b)-(c)). Concretamente, como se muestra en la figura 4.11(c), se observó que alrededor de las microbarras se produce un crecimiento organizado con simetría hexagonal que, a su vez, sirve de punto de origen a un tercer conjunto de nanohilos. Un análisis

detallado de la imagen SEM revela que en la superficie de las estructuras secundarias se forman pirámides de simetría triangular, a partir de cuyos vértices crecen los nanohilos (figura 4.11(d)). La figura 4.11(e) muestra otra región de una de las microestructuras, con una densidad más alta de nanohilos. Se observa que los nanohilos crecen en tres direcciones preferenciales, y que el ángulo formado por un conjunto de ellos con la perpendicular a la superficie es de $(36 \pm 1)^\circ$ como se muestra con las líneas de puntos dibujadas en la figura 4.11(e).

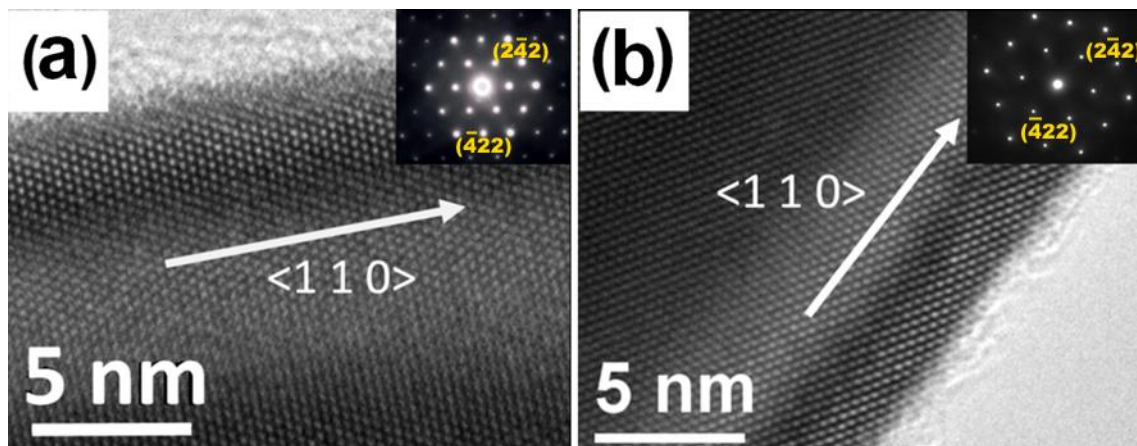


Figura 4.12. Imágenes HRTEM de (a) ZGO y (b) ZGMO con sus patrones de SAED correspondientes.

Para estudiar el crecimiento de los nanohilos en las muestras de ZGO y ZMGO, se utilizaron imágenes de TEM y HRTEM. En la figura 4.12(a) se muestran los patrones de HRTEM y SAED de un nanohilo ZGO. De los resultados se obtuvo que los nanohilos presentan una muy alta calidad cristalina y una superficie lisa. El patrón de difracción permitió identificar la fase de espinela del ZnGa_2O_4 como la estructura cristalina y que los nanohilos crecen a lo largo de la dirección <110>. En la figura 4.12(b) se muestra la imagen HRTEM de un nanohilo característico de ZMGO, similar a los que se ven en la figura 4.11(e), con su patrón de SAED correspondiente. De nuevo se obtuvo una muy alta calidad cristalina, presentando una superficie totalmente lisa y sin ningún tipo de defecto apreciable. El patrón de difracción permitió determinar la dirección de crecimiento de los nanohilos de ZMGO, siendo de nuevo la dirección <110>.

El ángulo formado entre la dirección $\langle 110 \rangle$ y la normal a los planos (111) de una estructura cúbica es 35.3° . Este valor concuerda bien con el medido en la imagen de SEM en la figura 4.11(e). Por otra parte, la simetría triangular de las pirámides sugiere que la superficie donde se forman es un plano (111) de cristal cúbico, y que los planos de la pirámides serían (100). Estos resultados apoyan la hipótesis de que las pirámides son el origen para el crecimiento lateral y ordenado de nanohilos sobre la superficie de las microestructuras. A su vez, indican claramente que la presencia de Mn en el material precursor contribuye al crecimiento de estructuras jerárquicas ramificadas.

Del análisis en detalle de las imágenes HRTEM mostradas en la figura 4.11 de los nanohilos de ZGO y ZMGO, se obtiene que las distancias entre planos (110) en el ZMGO aumentan ligeramente ($3.04 \pm 0.05 \text{ \AA}$), en comparación con los nanohilos de ZGO ($3.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$). Partiendo de que los valores de las constantes de red de los materiales puros del ZnGa_2O_4 y MnGa_2O_4 son $a = 8,334 \text{ \AA}$ [88] y $a = 8,4577 \text{ \AA}$ [95], respectivamente, la diferencia entre los valores de las distancias interplanares para la dirección $\langle 110 \rangle$ debería ser aproximadamente de $0,04 \text{ \AA}$. Mediante la ley de Vegard se puede realizar una estimación entre los parámetros de red de la aleación $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ y el ZGO puro ($x = 1$), que para una estequiometría concreta, en este caso $x = 0.19$, de $\text{Zn}_{0.19}\text{Mn}_{0.21}\text{Ga}_2\text{O}_4$, se obtiene un resultado de 0.01 \AA , lo que concuerda, dentro de los límites de error, con los resultados obtenidos. Esta variación en las condiciones de energía superficial causadas por la aleación de Mn, podría ser el origen del crecimiento de nanohilos preferencialmente de las pirámides, proporcionando una explicación provisional para las variaciones en la morfología introducidas por la presencia de Mn.

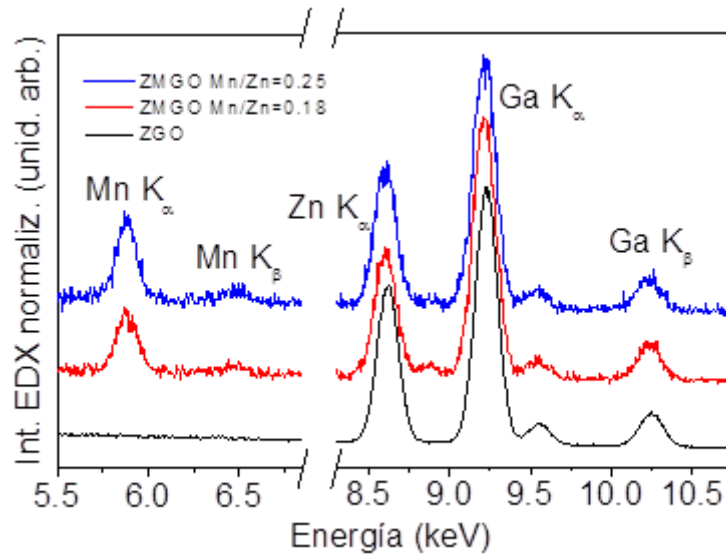


Figura 4.13. Espectros de EDX para el galato de zinc puro (ZGO) y para la aleación de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ para diferentes relaciones de concentraciones de Mn/Zn de 0.25 y 0.18.

Con el fin de obtener la concentración de Mn, se llevó a cabo el microanálisis de EDX (figura 4.13) en las microestructuras de ZMGO. Como primer resultado se obtuvo que la concentración de Mn en los troncos es menor que en los nanohilos. Concretamente, se obtuvieron estequiometrias medias de $\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Ga}_2\text{O}_4$ para los troncos y $\text{Zn}_{0.79}\text{Mn}_{0.21}\text{Ga}_2\text{O}_4$ para los nanohilos. En cambio, no se detectó señal de Cr mediante EDX, aunque este estuviera presente en el horno durante el crecimiento de estas microestructuras. Aunque no se haya detectado mediante EDX, la presencia del Cr en estas microestructuras se ha observado en la luminiscencia, como se mostrará en el capítulo 6 de este trabajo de tesis.

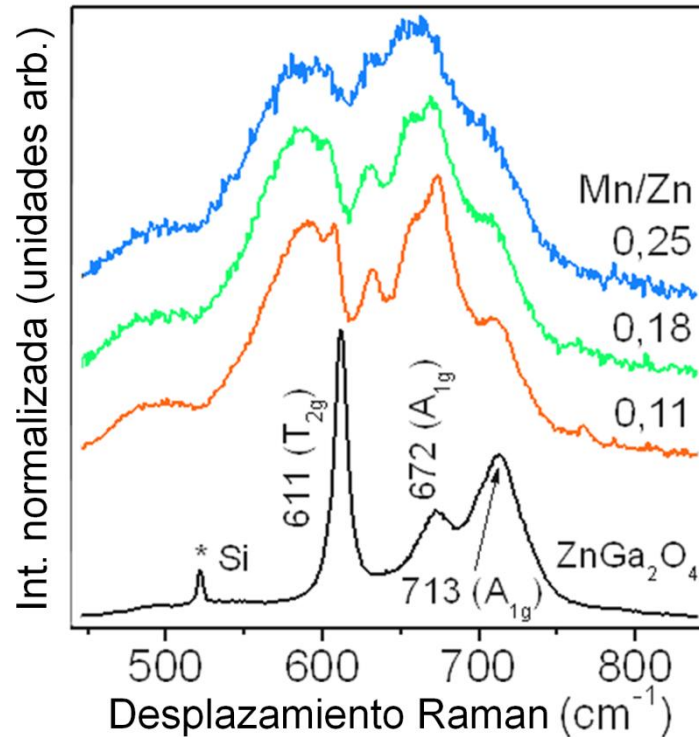


Figura 4.14. Espectros Raman de nanoestructuras de ZMO con diferente relación de Mn/Zn y de una nanoestructura ZGO.

En la figura 4.14 se presentan los espectros Raman de las muestras de ZGO y ZMO. En el caso del ZMO, se estudiaron estructuras con diferentes concentraciones de Mn. El espectro inferior de la figura 4.14, corresponde a la muestra ZGO. En él se observan los picos Raman característicos del ZnGa_2O_4 , los cuales se centran en 611, 672 y 713 cm^{-1} [91]. No se observa, en este caso, ninguna otra fase, y se confirma una alta calidad de los cristales, de acuerdo con los resultados de TEM discutidos anteriormente. Por otro lado, en la figura 4.14 también se presentan los espectros Raman de tres estructuras con diferente relación de Mn/Zn de la muestra ZMO. Se observa en ellos un cambio significativo con respecto a las nanoestructuras de ZGO puro. Concretamente, en el espectro Raman correspondiente al mayor cociente de concentraciones de Mn/Zn se observa un ensanchamiento de los picos y un desplazamiento hacia menores energías. En comparación, el espectro de un cristal de MnGa_2O_4 de referencia presenta dos picos principales alrededor de 653 cm^{-1} y 708 cm^{-1} [96], que no se corresponden a los picos observados en la figura 4.14. La

explicación para este comportamiento está en que la aleación de la espinela ZMGO posee una composición entre ZGO (ZnGa_2O_4) y MGO (MnGa_2O_4). Se sabe que los semiconductores aleados presentan un cambio y un ensanchamiento de los picos Raman, con respecto a los picos Raman de cristales no aleados [97, 98]. Los resultados de TEM han confirmado que no hay otras fases presentes en estas estructuras, lo que excluye la posibilidad de la existencia de una mezcla de fases.

4.3. Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha logrado el control del crecimiento y la obtención de aleaciones ternarias (ZnGa_2O_4) y cuaternarias ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$) basadas en Ga_2O_3 , así como de heteroestructuras basadas en Ga_2O_3 y SnO_2 .

Mediante la utilización de Ga_2O_3 y SnO_2 se han crecido en un solo paso heteroestructuras de tipo ramificada y coaxial, las cuales se han estudiado mediante diferentes técnicas, y mediante la variación de las condiciones de medida para su completo análisis. En el caso de heteroestructuras ramificadas, mediante análisis de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), así como microanálisis de EDX y espectroscopia Raman, se ha identificado la estructura cristalina de los materiales que conformaban la heteroestructura. En particular, se ha prestado especial atención al punto de unión de los dos materiales, verificando que se produce una transición de la estructura monoclinica del óxido de galio a la fase rutilo del óxido de estaño, sin aparentemente perder la alta calidad cristalina. Este aspecto es de gran importancia para su utilización en aplicaciones electrónicas. En el caso de heteroestructuras coaxiales, mediante microanálisis de EDX variando el potencial de aceleración de los electrones se ha demostrado la estructura del núcleo de Ga_2O_3 y corteza de SnO_2 . Asimismo, mediante simulación se estimó el espesor de la capa de SnO_2 de estas heteroestructuras en unos $1.5\text{ }\mu\text{m}$.

Las microestructuras de galato de zinc (ZGO) y de galato de zinc aleado con Mn (ZMGO) se obtuvieron mediante el método de evaporación-

solidificación (VS), sin utilizar ningún material catalizador externo. Se ha observado que la formación de estructuras jerarquizadas con ramificaciones se ve favorecida por la presencia de Mn, y que el crecimiento de los nanohilos se produce a partir de las micropirámides que se forman en los troncos. Con lo cual se dedujo que estas pirámides son puntos de nucleación para el crecimiento de los nanohilos. Mediante la comparativa de los espectros Raman de los materiales puro (ZGO) y aleado (ZMGO) se pudo comprobar que la introducción de Mn produce una significativa alteración de los picos Raman, en particular, cuando se aumenta la concentración de Mn se produce un ensanchamiento y desplazamiento del máximo de los picos de Raman respecto al ZGO.

Capítulo Cinco

Propiedades de conducción eléctrica de nanoestructuras alargadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$



Como se describió en la Introducción (Capítulo 1) de este trabajo de tesis, el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es un semiconductor tipo n perteneciente a la familia de los óxidos conductores transparentes (TCO). La conductividad eléctrica en estos óxidos está gobernada por la presencia de vacantes de oxígeno, y cualquier actuación que varíe la presencia de vacantes influirá significativamente en el valor de la conductividad. Otra posibilidad, como ya se ha descrito y estudiado, es la introducción de dopantes que den lugar a nuevos niveles y aporten electrones libres para un aumento de la conductividad eléctrica [99].

Otro tema interesante, dentro del campo de las propiedades eléctricas, es la respuesta eléctrica de estos materiales al interaccionar con la luz. Actualmente, se está buscando desarrollar fotodetectores o células solares que trabajen en el UV lejano y que sean transparentes al resto del espectro visible [100]. El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, con un gap de aproximadamente 4.9 eV, posee un alto potencial para este tipo de aplicaciones.

En este capítulo se analiza el comportamiento como conductores eléctricos de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopadas y de la modificación de su comportamiento eléctrico mediante la modificación de la morfología o con la introducción de dopantes no isoelectrónicos, como el Sn. Este

comportamiento será estudiado para su aplicación en emisores de campo y en fotodetectores de UV lejano.

5.1. Caracterización de la conductividad eléctrica.

5.1.1. Conductividad eléctrica de nanohilos de β -Ga₂O₃ sin dopar.

Algunas de las nanoestructuras simples, obtenidas según se indicó en el capítulo 3, se caracterizaron eléctricamente de manera individual, para lo cual se depositaron en un sustrato eléctricamente aislante (figura 2.7, Capítulo 2) específico para las medidas eléctricas. Como punto de partida se estudió el comportamiento eléctrico de los nanohilos de β -Ga₂O₃ no dopados.

La imagen óptica de la figura 5.1(a) muestra un nanohilo individual de β -Ga₂O₃ no dopado, representativo, de 600 μ m de longitud y 500 nm de sección transversal. En la figura 5.1(b) se muestra una curva corriente-voltaje (I-V) característica para el nanohilo presentado en la figura 5.1(a). Se midieron varios nanohilos de esta muestra y se obtuvieron medidas similares, presentando en todos los casos un comportamiento totalmente óhmico. Todas las medidas I-V se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones de atmosfera de aire y oscuridad. Para medir la corriente característica de los nanohilos se produjo un incremento del voltaje aplicado en los extremos del nanohilo de -100 a 100 V, en pasos de 0.02 V a una velocidad de paso de 1 paso.s⁻¹. Posteriormente se produjo un descenso de 100 a -100 V, obteniéndose un solapamiento de los datos experimentales en ambas direcciones, lo que permitió descartar efectos de histéresis.

De estos valores se obtuvo una variación de la corriente de -80 pA a 80 pA, y un valor de resistividad cercano a los 10³ Ω .cm para los nanohilos medidos. Este valor resulta ser varios órdenes de magnitud menor que los valores que se han publicado en otros trabajos para películas delgadas de Ga₂O₃, los cuales se encuentran en el rango de los 10⁹-10¹³ Ω .cm [101, 102]. Asimismo, el valor que se ha obtenido es bastante próximo a los descritos para estructuras híbridas formadas por hilos de latón y nanohilos de Ga₂O₃, que presentaban resistividades en el rango de los 10²-10³ Ω .cm [103].

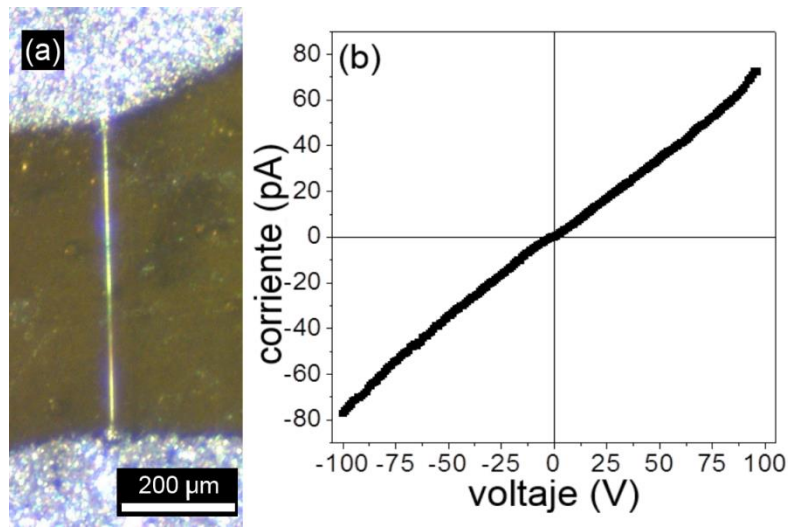


Figura 5.1. (a) Imagen óptica de un nanohilo individual representativo de la muestra de Ga_2O_3 no dopado, y (b) curva I-V característica de ese hilo, obtenida en atmósfera de aire, oscuridad y temperatura ambiente.

En la literatura se ha descrito que la reducción de la resistividad se produce por los niveles donadores poco profundos que se crean durante tratamientos térmicos de tipo reductor. La alta conductividad eléctrica se debe a los electrones procedentes de esos niveles poco profundos generados por las vacantes de oxígeno. Este tipo de mecanismo de conducción eléctrica es dominante en materiales como Ga_2O_3 , ZnGa_2O_4 y silicatos [102]. Además, en este sentido se ha demostrado que la resistividad de microcristales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ está fuertemente relacionada con las condiciones de crecimiento y de posteriores tratamientos térmicos que pueden reducir la resistividad de $>10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ a $10 \Omega\cdot\text{cm}$, al producir cambios en la concentración de vacantes de oxígeno [104].

Por otra parte, durante el estudio de las propiedades eléctricas de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopados, se estudió la dependencia de la corriente eléctrica con la temperatura (figura 5.2). Como se puede observar en la gráfica tipo Arrhenius de la figura 5.2, los datos presentan un claro aumento de la corriente eléctrica con el aumento de la temperatura. Asimismo, se calculó la correspondiente energía de activación de la conductividad,

obteniendo un valor de energía de activación de la conducción eléctrica de 0.97 eV. Este valor obtenido se encuentra en el rango de energías de activación descritas por otros autores para diferentes materiales de la familia de los TCO [104, 105].

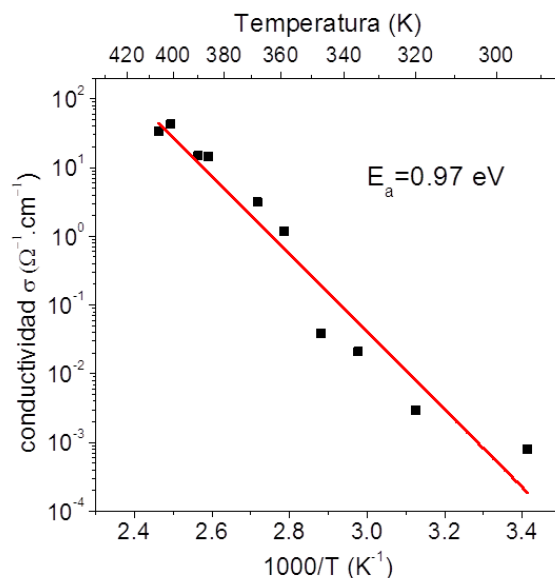


Figura 5.2. Gráfica tipo Richardson que muestra la variación de la corriente eléctrica con la temperatura de un nanohilo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado.

Los valores obtenidos en nuestro estudio indican que los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado presentan una baja resistividad respecto a las películas delgadas del mismo material y valores de resistividad cercanos a sistemas basados en $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ más complejos. Además, nuestros resultados presentan un bajo valor de activación de la conducción eléctrica, convirtiendo a los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado en un buen candidato a su aplicación en dispositivos electrónicos.

5.1.2. Conductividad eléctrica en nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Sn.

En los Capítulos 3 y 4 de este trabajo de tesis, hemos visto cómo las impurezas afectan a la morfología de las nanoestructuras. Por otro lado, es bien sabido que la introducción de dopantes en semiconductores es la técnica estándar para variar las propiedades eléctricas, es decir, controlar la resistividad del material. Con ese fin, se estudiaron los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

dopados con Sn, ya que con la introducción de cationes de Sn^{2+} se espera que se produzca un aumento de la conductividad eléctrica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

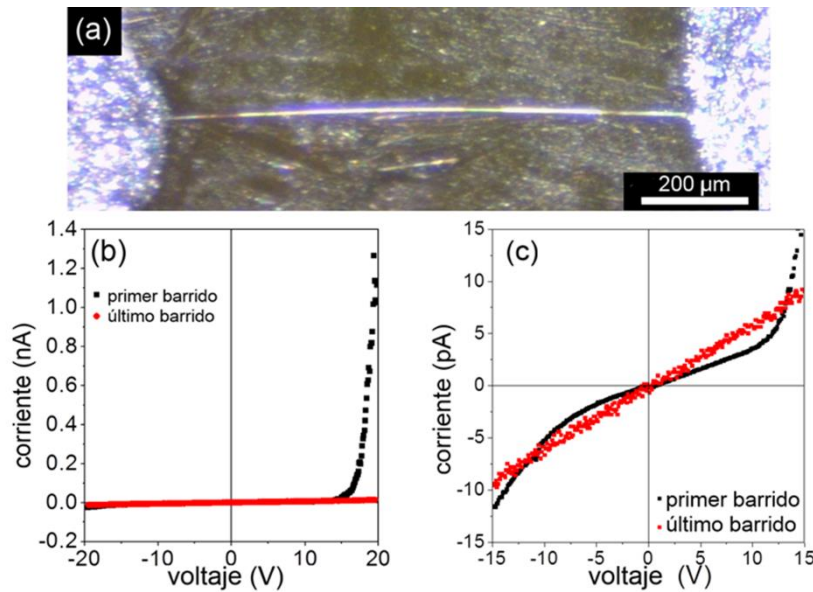


Figura 5.3.. (a) Imagen óptica de un nanohilo característico de la muestra de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, (b) curva I-V de ese nanohilo obtenida en atmosfera de aire, oscuridad y a temperatura ambiente y (c) detalle de la curva I-V mostrada en (b).

Como en el caso de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar, se midieron varios nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Sn, los cuales muestran el comportamiento que se describe a continuación. En la figura 5.3 se muestra un nanohilo individual de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, representativo de esta muestra, y las curvas I-V características del mismo. La figuras 5.3(b) y 5.3(c) muestran las curvas I-V primera (cuadrados negros) y última (cuadrados rojos) de una serie de varios barridos en V realizados desde -20 V a 20 V. Todas las medidas se realizaron en condiciones de atmosfera de aire y oscuridad, a temperatura ambiente. En la figura 5.3(b) se observa una evolución del comportamiento eléctrico no observada en los resultados presentados anteriormente para el caso de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopados. Además de ello, se ha obtenido que la introducción de Sn en los nanohilos produce un aumento significativo de la conductividad eléctrica, superando los nanoamperios para voltajes superiores a los 20 V. En la figura 5.3(c) se presenta un detalle de las mismas curvas para el rango de entre -15 V a 15

V. En este rango se observa que para la primera curva obtenida se obtiene un comportamiento no lineal, mientras que después de varios barridos de voltaje, la curva se vuelve lineal, mostrando un comportamiento óhmico. En la transición entre el primer barrido (curva no lineal) y el último (curva lineal) se observó que el hilo presentaba un comportamiento de histéresis eléctrica (figura 5.4(a)). Esto sugiere la existencia de una corriente adicional fluctuante de carga/descarga cuando se produce el incremento/decrecimiento de la diferencia de potencial aplicada en los extremos del nanohilo.

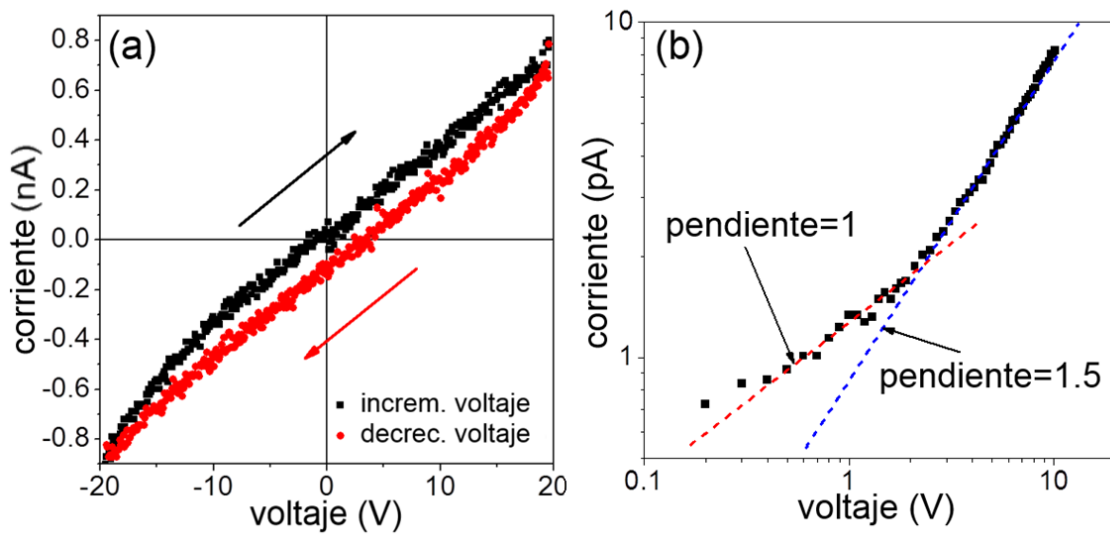


Figura 5.4. (a) Curvas IV obtenida con el incremento/decrecimiento del voltaje en condiciones de atmosfera de aire, oscuridad y temperatura ambiente, y (b) curva I-V característica en escala doble logarítmica obtenida en las mismas condiciones durante el régimen de histéresis. Ambas curvas fueron obtenidos en un hilo representativo de la muestra de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$

Este comportamiento no lineal también ha sido observado para diferentes materiales, como ZnO, GaN o InAs, y se asocia con corriente limitada por carga espacial (en inglés, *space-charge-limited current* (SCLC)) [106-108]. El SCLC indica la existencia de dos regímenes de conducción eléctrica. El primero presenta un comportamiento óhmico ($I \propto V$), mientras que en el segundo la corriente aumenta potencialmente según una ley del tipo $I \propto V^\alpha$, siendo $\alpha > 1$. Para estudiar este efecto, hemos representado en escala logarítmica (figura 5.4(b)) una curva I-V obtenida durante el comportamiento de histéresis de un nanohilo individual representativo de la

muestra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Sn. Se observan claramente dos regímenes de transporte eléctrico ($I \propto V^\alpha$): por debajo de 2 V se obtuvo un comportamiento óhmico ($\alpha=1$), mientras que para mayores voltajes la pendiente era mayor ($\alpha \sim 1.5$).

Las curvas I-V en el régimen SCLC han sido ampliamente estudiadas en la literatura [107, 109, 110]. Este efecto también se ha asociado a la presencia de barreras Schottky en los contactos, aunque como mostraron Talin *et al.* la influencia de los contactos en el comportamiento I-V, en el caso de nanohilos de InAs y GaN, se puede controlar mediante el dopado de los mismos [107].

5.1.3. Conductividad eléctrica de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ codopados con Sn y Cr.

Como estudio de los efectos del dopado en el comportamiento eléctrico y la influencia de los contactos en el mismo, se decidió medir el comportamiento que presentan los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, después de ser codopados con Cr. En este caso, los cationes del Cr sustituyen a los del Ga sin generar portadores libres, a diferencia del caso del dopado con Sn. Al estudiar las curvas de I-V (figura 5.5) de estas nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas con Sn y Cr, se obtuvo un comportamiento simétrico y lineal desde la primera medida, y valores de resistencia cercanos al del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar. Particularmente se obtuvieron valores de resistividad menores a los $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$. Como ya se describió en el apartado 3.2.3 del capítulo 3, la introducción del Cr no produce alteraciones significativas en la morfología de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ crecidas previamente, pero sí produce una variación en la concentración de Sn al someterlas a un segundo tratamiento térmico y un aumento del grosor de las mismas. De estos resultados, queda demostrado que son los propios nanohilos los que gobiernan las propiedades electrónicas y no los contactos de Ag utilizados en nuestro sistema de medidas.

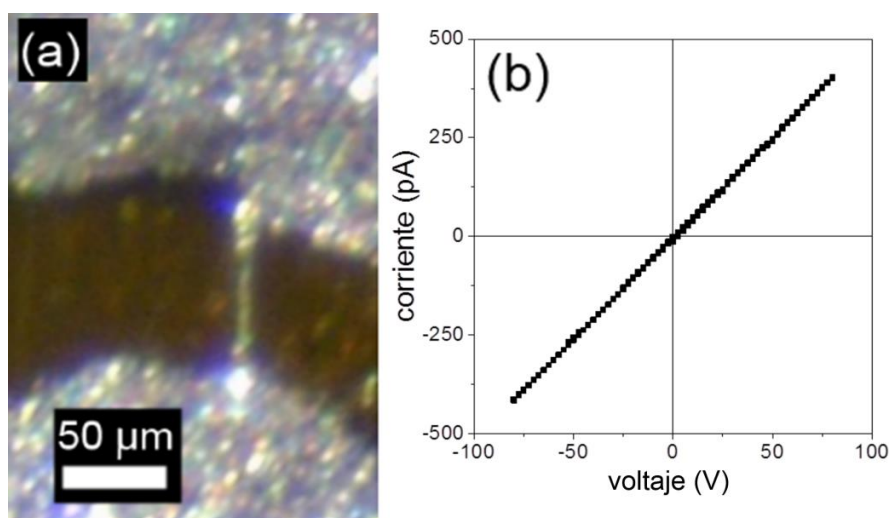


Figura 5.5. Curva I-V de un nanohilo característico de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Sn y Cr.

De estos resultados se puede concluir que con el codopado con Cr se consigue que los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ reduzcan su valor inicial de resistividad y mantengan su comportamiento óhmico sin modificar su morfología.

5.1.4. Conductividad eléctrica de microestructuras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$.

Como ya se ha comentado en este trabajo de tesis, el interés del estudio de nuevos materiales ternarios y cuaternarios se debe a la posibilidad de seleccionar las propiedades del material mediante el control de la estequiometría del mismo. También se ha planteado el interés que suscita el galato de zinc (ZnGa_2O_4) para su aplicación en dispositivos de emisión de campo (FED) y diodos emisores de luz (LED). Por tanto, como parte del estudio de las propiedades físicas de la aleación de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$, se realizó una caracterización eléctrica de las nanoestructuras obtenidas de esta aleación.

En particular, este estudio se realizó con microestructuras que presentaban una relación Mn/Zn de aproximadamente 0.25 ($\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Ga}_2\text{O}_4$). Se obtuvo que todas las estructuras estudiadas mostraban un comportamiento simétrico y lineal, es decir, totalmente

óhmico (figura 5.6(a)). En particular, para esta aleación se obtuvo un valor de resistividad cercano a $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$, que es un valor dos órdenes de magnitud mayor que el valor obtenido para nanohilos de β -Ga₂O₃ no dopado.

En la literatura se ha publicado que la conductividad, a parte del tratamiento de obtención del material, depende del tipo de impureza dopante [102]. En particular la conductividad eléctrica depende de la capacidad en producir trampas profundas de electrones por parte de los centros luminiscentes creados. En concreto, se ha observado que la presencia de Mn²⁺ en materiales como el Ga₂O₃, ZnGa₂O₄ y silicatos introduce trampas profundas de electrones en la banda de energías prohibidas de los mismos [102]. Este resultado apoyaría el aumento de la resistividad en dos órdenes de magnitud que se observa en nuestros resultados al comparar los valores de resistividad de Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ y del β -Ga₂O₃. Asimismo, el valor de resistividad obtenido para microestructuras jerárquicas de Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ resulta varios ordenes de magnitud menor que el presentado por películas delgadas de ZnGa₂O₄:Mn, que se encuentra en el rango de $10^8 - 10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$ [102].

Al no presentar el efecto de corriente limitada por carga espacial, SCLC, se decidió estudiar la energía de activación de los portadores. Para ello se realizó un estudio de la corriente al aplicar un voltaje fijo a distintas temperatura. Los resultados obtenidos se representan en una gráfica tipo Richardson (figura 5.6(b)). Como se puede observar en la figura 5.6(b), los datos presentan claramente dos tendencias, lo que es identificativo de dos tipos de conducción: una intrínseca y otra extrínseca. En particular, se puede observar que el aumento de la temperatura de la microestructura de Zn_{0.8}Mn_{0.2}Ga₂O₄ produce un incremento de su conducción eléctrica. Realizando el ajuste de los datos presentados en la figura 5.6(b), se obtuvieron los valores de 1.6 y 0.3 eV para las energías de activación de las trampas, lo que es indicativo de la existencia de una conducción extrínseca (menor energía de activación) e intrínseca (mayor energía de activación). Este resultado era esperado, puesto que la introducción de un dopante, en

este caso Mn, introduce nuevos niveles de energía en la banda de energías prohibidas del semiconductor (ZnGa_2O_4), favoreciendo un nuevo canal de conducción eléctrica. Los valores obtenidos son aproximadamente los típicos para TCO dopados [102, 105, 111], y nos permitió hacer una buena estimación del comportamiento de la conducción eléctrica en materiales complejos como el caso de cuaternarios.

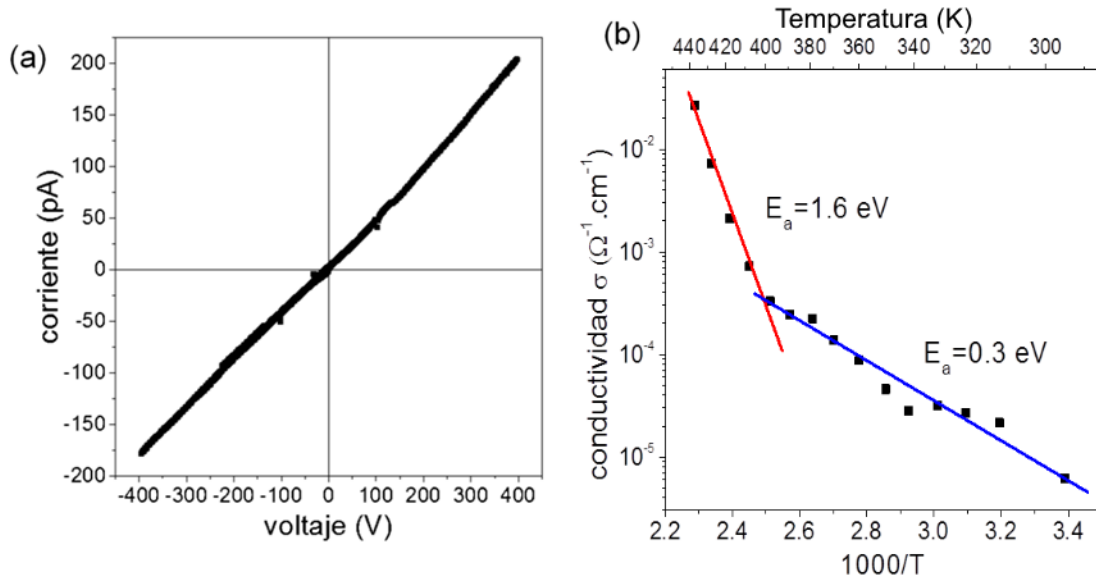


Figura 5.6. (a) Curva característica I-V para una nanoestructura de ZnGa_2O_4 dopada con Mn, y (b) gráfica Richardson para el cálculo de las energías de activación.

Por lo tanto, las microestructuras jerárquicas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ presentan menores valores de resistividad y buenos valores de energía de activación de conducción eléctrica, convirtiéndole en un buen candidato para su aplicación en dispositivos electrónicos.

5.2. Caracterización de las propiedades de emisión de campo.

La influencia de la morfología en las propiedades de emisión de campo es muy relevante. Las nanoestructuras alargadas y simples, como los nanohilos, son ideales para ser estudiados como emisores de campo, debido a sus terminaciones puntiagudas con radios de curvatura muy pequeños que producen un aumento en las propiedades emisoras de campo eléctrico.

Dentro de este trabajo de tesis se ha estudiado la dependencia de las propiedades de emisión de campo con la morfología de las micro- y nanoestructuras. Como ya vimos en el Capítulo 3 la variación en la morfología puede deberse a cambios del material utilizado como precursor durante el crecimiento. Particularmente, en este apartado del Capítulo 5 presentamos los resultados obtenidos sobre la emisión de campo de microcristales con crecimiento lateral de nanohilos, así como de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$.

5.2.1. Emisión de campo de nanohilos crecidos ordenadamente de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Como se mostró en el Capítulo 3, sección 3.1.2, utilizando las condiciones adecuadas se puede producir un crecimiento ordenado de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. Para la realización de las medidas se llevó a cabo la puesta a punto del sistema de medida de emisión de campo que se describió en el Capítulo 2 (apartado 2.2.8), el cual, como se explicó, está situado en el interior de un SEM. Este montaje experimental nos permite tener un alto control de la distancia entre el emisor y el cátodo, con la ventaja añadida de aislarlo de interacciones con el entorno al situarlo en una cámara de alto vacío.

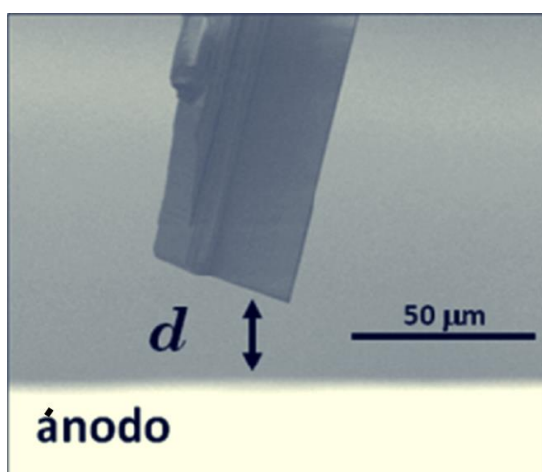


Figura 5.7. Imagen SEM de una microestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con caras planas a una distancia d del ánodo.

Para el análisis de la emisión de campo del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se estudiaron, en primer lugar, las microestructuras con caras planas. En la figura 5.7 se muestra una imagen de SEM de una microestructura de caras planas a una distancia d del ánodo utilizado. Esta distancia d , entre estructura y ánodo, se controla mediante el portamuestras motorizado del SEM. Las microestructuras de caras planas no muestran comportamiento de emisión de campo, incluso a distancias muy próximas al electrodo. En la literatura se ha estudiado que en determinadas condiciones de crecimiento, las vacantes de oxígeno producen niveles donadores responsables de la conductividad eléctrica en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y que le confieren su carácter de semiconductor tipo n [9]. Sin embargo, en este caso, la resistividad era lo suficientemente alta para no detectar corriente eléctrica.

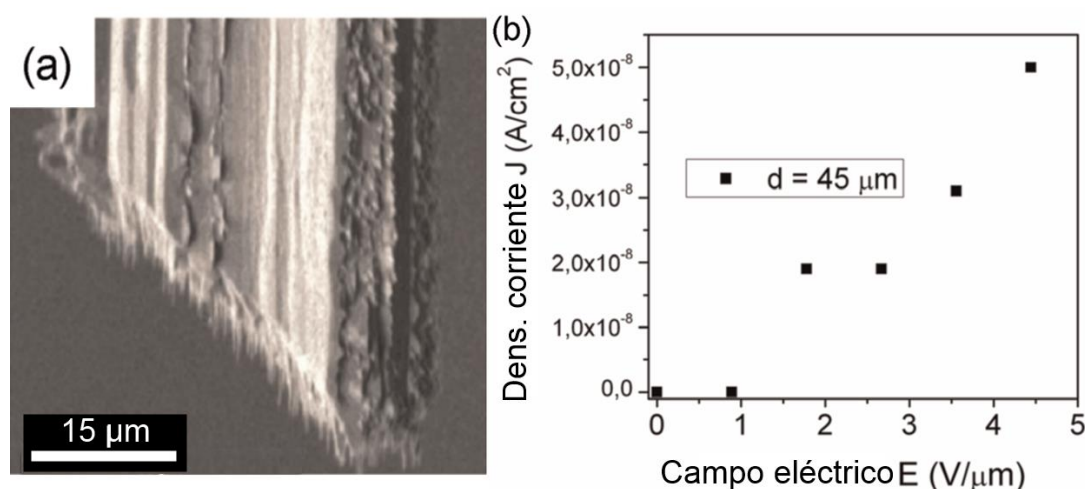


Figura 5.8. (a) Imagen SEM de una microestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ que presenta crecimiento ordenado de nanohilos en sus caras laterales, y (b) curva J-E obtenida a una distancia de 45 micras entre la misma microestructura y el ánodo.

Se llevó a cabo el mismo análisis en el caso del crecimiento ordenado de nanohilos en las caras laterales de microestructuras planas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. En la imagen de SEM de la figura 5.8 se muestra una de estas estructuras con un conjunto de nanohilos ordenados en una de sus caras laterales. En la figura 5.8(b) se presenta en una gráfica J-V el comportamiento de emisión de campo de estas estructuras complejas. Para campos eléctricos de aproximadamente $5 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, se obtuvieron valores de

densidad de corriente bajos, pero se observa la curva característica de la emisión de campo. Con este resultado, concluimos que la presencia de nanohilos crecidos ordenadamente produce un aumento en las propiedades de emisión de campo, con respecto a las microestructuras de caras planas. Aunque este comportamiento era observable, los valores de J son demasiado bajos ($<1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) para poder determinar el valor de campo eléctrico de encendido (*turn-on field*), que es el valor mínimo de campo eléctrico a partir del cual se obtienen grandes variaciones de la densidad de corriente para pequeñas variaciones del campo eléctrico aplicado.

5.2.2. Emisión de campo de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$.

La introducción del Sn produce un aumento en la conductividad eléctrica debido al aumento de portadores, como ya se ha observado en la literatura por Sirringhaus *et al.* [112] y en los resultados obtenidos durante este trabajo (sección 5.1.2). La imagen de SEM presentada en la figura 5.9(a) muestra un conjunto de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ contactados en el cátodo de Cu, mientras que la imagen de SEM de la figura 5.9(b) muestra, a mayores aumentos, un detalle de estos nanohilos. Como se puede observar, algunos de estos nanohilos presentan longitudes superiores a las 100 micras, mostrando una alta relación de aspecto. En la figura 5.9(c) se muestran las curvas de emisión de campo tomadas para esta muestra a las distancias de 300 y 400 μm entre nanohilos y cátodo. Se aplicaron voltajes de hasta 200 V y las distancias se midieron directamente de las imágenes obtenidas con el SEM. A la hora de obtener el campo eléctrico, se ha tenido en cuenta que algunos nanohilos sobresalían unas 100 micras del conjunto de nanohilos.

De los resultados obtenidos (figura 5.9(c)), se han estimado los valores de campo umbral (campo eléctrico necesario para obtener una densidad de corriente de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y a partir del cual la corriente se volvería demasiado grande para ser soportada por la nanoestructura) para cada distancia, obteniéndose valores de 0.55 y 0.47 $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ para las distancias entre nanoestructuras y el ánodo de 300 y 400 μm , respectivamente. Como se

explicó en el capítulo 2, el comportamiento de emisión de campo puede ser descrito por la teoría de Fowler-Nordheim (F-N), que relaciona la densidad de corriente con el campo eléctrico según la ecuación:

$$J = \left(\frac{A\beta^2 E^2}{\phi} \right) \exp \left(- \frac{B\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E} \right) \quad (\text{Ec. 5.1})$$

$$J = I/S \text{ (mA/cm}^2\text{)}, \quad E = V/d \text{ (V/}\mu\text{m)}$$

Para estudiar si los resultados que hemos obtenidos se ajustan a la teoría F-N, los datos se representaron en una gráfica semilogarítmica $\ln(J/E^2) - (1/E)$, como muestra el detalle de la figura 5.9(c). Como se puede observar, los datos siguen un comportamiento lineal, cumpliendo por tanto la teoría F-N. Como se observa en la ecuación 5.1, la densidad de corriente depende, aparte del campo eléctrico aplicado, de varios factores como son los coeficientes A y B, el factor geométrico β y la función de trabajo Φ . Los coeficiente A y B son constantes tabuladas, cuyos valores son $1.54 \cdot 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$ y $6.83 \cdot 10^3 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, mientras que la función de trabajo Φ y el factor geométrico β son característicos del material y nanoestructuras estudiadas. A partir de nuestros resultados se puede calcular el valor de β .

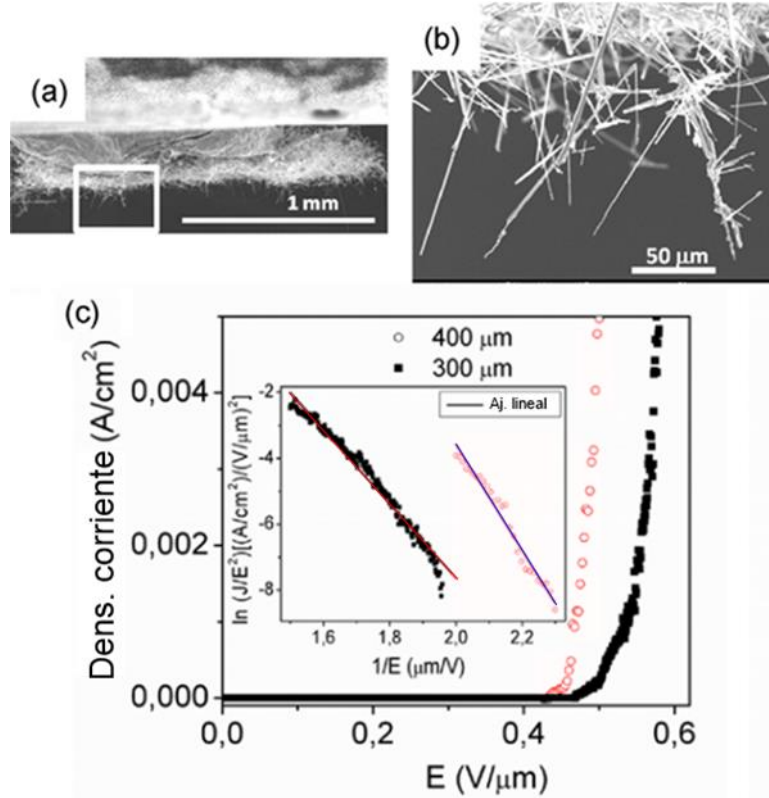


Figura 5.9. (a) Imagen SEM de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ situados en el cátodo. (b) Imagen SEM obtenida a mayores aumentos, de la zona recuadrada en (a), que muestra en detalle los nanohilos, y (c) curva J-E obtenida para las distancias entre nanoestructuras y cátodo de 300 y 400 μm . También se muestra en un detalle $\ln(J/E^2)$ frente a $1/E$ con sus ajustes lineales.

Para realizar este cálculo del factor β , es necesario conocer el valor de la función de trabajo Φ del material emisor, en este caso del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. En la literatura, se han realizado estimaciones del valor de Φ para el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, concretamente, se utilizaron valores entre 4.15 y 4.8 eV [103, 113, 114]. Sin embargo, es muy difícil encontrar, en la literatura, valores de Φ obtenidos directamente de datos experimentales, por lo que en este trabajo se decidió realizar medidas XPS a estas nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ utilizadas para emisión de campo. En el capítulo 3 se mostraron los espectros XPS de alta resolución para los orbitales Ga 3d, O 1s y Sn 3d (figura 3.26). En esta ocasión, para obtener el valor de Φ estudiaremos la banda de valencia. En la figura 5.10(a) mostramos el mapa de XPS realizado para una nanoestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ y monitorizando la señal del nivel Sn 3d. Este mapa muestra una señal homogénea de Sn en toda la nanoestructura. Con

el espectro de XPS de alta resolución de la banda de valencia, mostrado en la figura 5.10(b), obtendremos el valor de energía de enlace (*binding energy*, BE), y según el esquema de la figura 5.10(c), calculamos el valor de Φ mediante: $\Phi = \chi + E_g - BE$. Se tiene que la energía de la banda de energías prohibidas (E_g) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es 4.9 eV, el valor de afinidad eléctrica (χ) es 3.5 eV [115], y el valor de BE de estos nanohilos extrapolado del ajuste lineal de los datos de XPS resulta ser 3.2 ± 0.2 eV. De ello, se obtuvo que el valor experimental de Φ obtenido es 5.2 ± 0.2 eV. Se sabe que el valor de la función de trabajo está relacionado con las propiedades químicas y estructurales a nivel de superficie del material. De este hecho, en películas delgadas de óxido semiconductores se han descrito valores en la literatura de 5.5 y 5.4 eV [116]. Utilizando el valor de $\Phi = 5.2$ eV, se obtuvieron valores de β de 7000 y 3800 para distancias entre ánodos y estructuras de 300 y 400 μm , respectivamente.

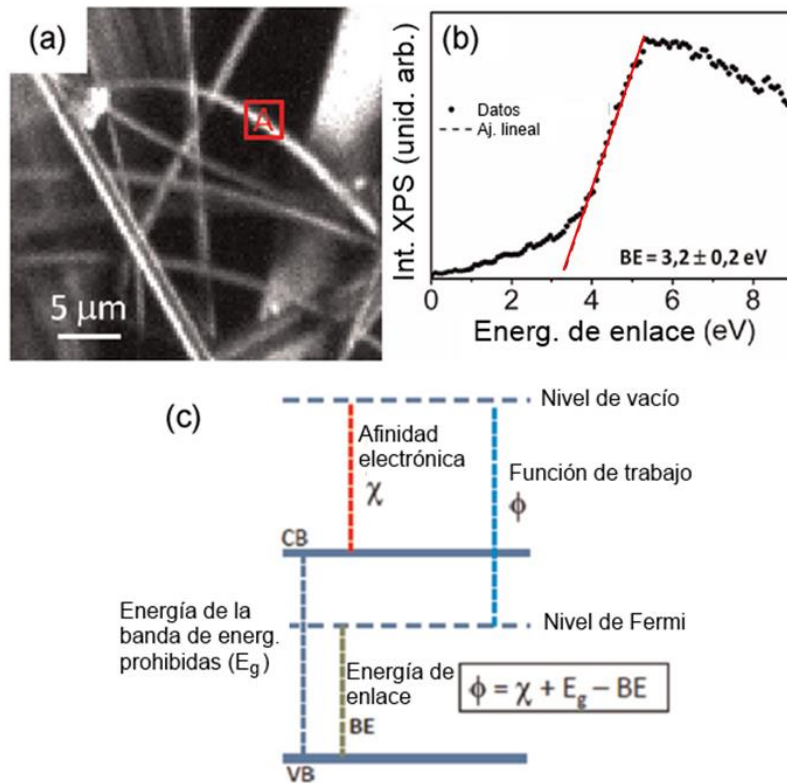


Figura 5.10. (a) Mapa XPS de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ para el orbital Sn 3d (BE , 488 eV), (b) espectro XPS de alta resolución de la banda de valencia que presenta el ajuste lineal para la obtención del valor de BE , y (c) esquema de los niveles de energía en un semiconductor.

A partir de los resultados experimentales pudimos realizar una comparativa con otros materiales estudiados. Particularmente, en la literatura, se han publicado valores de campos de encendido de $1.97 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, para densidades de corriente de $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, con un factor β de 3287 a distancias de 400 μm para heteroestructuras de $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Ga}_2\text{O}_3$ [117]. Los autores remarcan que esos buenos resultados son una suma de diferentes características como la buena cristalinidad, una alta relación de aspecto y una alta conductividad en este tipo de heteroestructuras. Por otra parte, las heteroestructuras coaxiales de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{C}$ también han demostrado ser buenas candidatas a emisoras de campo [118]. Otro de los factores que se ha propuesto como influyente en el valor del campo de encendido es la dirección de crecimiento de las nanoestructuras de β -Ga₂O₃ [119]. Entre los materiales que han mostrado un muy buen comportamiento como emisor de campo, se encuentran también los nanotubos de carbono, con valores de campo de encendido de $0.7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ a distancias del ánodo de 0.7 μm [119]. Además, para el caso de nanotubos de carbono que presentan una gran relación de aspecto, las medidas realizadas en un SEM usando una punta como ánodo, han sugerido que los emisores que contribuyen a la corriente en grandes áreas (similar a nuestro caso, figura 5.9(a)) representa únicamente una mínima fracción [120]. Como se ha demostrado para el estudio de un conjunto de nanohilos de ZnO [121], la alta densidad de nanohilos o nanotubos resulta otro factor clave para la obtención de grandes densidades de corriente para campos eléctricos bajos.

Respecto a nuestros resultados, el hecho de obtener campos umbrales menores de $1 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ y factores β superiores a 4000, para nanohilos de β -Ga₂O₃:Sn, los convierte en candidatos potenciales para aplicaciones de dispositivos de emisión de campo. Sin embargo, la comparación con otros resultados publicados sobre emisión de campo de nanohilos no es sencilla. Como se describe en la referencia [114], existe una fuerte dependencia del campo de encendido con la distancia entre ánodo y cátodo, y la distancia no se determina de manera exacta. En nuestro trabajo, en cambio, la distancia se determina de manera más exacta mediante las imágenes de SEM.

Además, los nanohilos que sobresalen pueden actuar como los principales responsables de la densidad de corriente de emisión de campo medida. Aunque es necesario realizar más estudios, estos resultados sugieren que los nanohilos de β -Ga₂O₃ pueden ser buenos candidatos para fabricar emisores fríos en futuros dispositivos.

5.3. Estudio de la fotorrespuesta eléctrica.

Actualmente se están estudiando los fotodetectores de ultravioleta debido a la amplia gama de aplicaciones que presentan, entre ellas el guiado de misiles, la fotolitografía o la detección de incendios. Otro ejemplo, son los detectores de UV lejano transparentes a la luz solar, es decir, detectores sensibles a un rango de longitudes de onda de 200 a 290 nm, que permitirían, entre otras cosas, estudiar la capa de ozono [122, 123]. Dentro de los materiales que pueden responder a ese rango de longitudes de ondas, se encontraría el β -Ga₂O₃, el cual presenta una banda de energías prohibidas en el rango del UV, concretamente entre 4.9 – 5.1 eV, esperándose, por tanto, una respuesta máxima en el rango de los 240 – 250 nm.

Teniendo como objetivo la miniaturización de los sistemas, se ha comenzado a estudiar nanoestructuras unidimensionales que presentan altas relaciones de aspecto (superficie-volumen), alta calidad cristalina y eficiencia cuántica, y tiempos de respuesta y decaimiento eléctrico cortos. Para realizar estas medidas se utilizó el montaje experimental descrito en el Capítulo 2 (apartado 2.2.6).

5.3.1. Fotorrespuesta de nanohilos de β -Ga₂O₃.

En este trabajo de tesis se ha realizado el estudio de la capacidad de respuesta o fotorrespuesta (*responsivity*, R_λ) de nanohilos individuales de β -Ga₂O₃ no dopados en función de la frecuencia de pulsado de la luz. La capacidad de respuesta se calculó siguiendo el método descrito en el

apartado 2.2.7 del capítulo 2 de este trabajo de tesis. Las curvas de fotorrespuesta obtenidas para diferentes valores de frecuencia se presentan en la figura 5.11. Se observa una banda de respuesta principal en todos los espectros, con energías cercanas a la energía nominal de la banda de energías prohibidas del material masivo de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado, 5.1 eV [124, 125]. Este espectro muestra un desplazamiento significativo de su máximo hacia el UV y un incremento de la capacidad de respuesta con el aumento de la frecuencia de los pulsos de luz incidentes. Este resultado puede explicarse si tenemos en cuenta los diferentes caminos de recombinación de portadores y sus tiempos de vida media, que afectan a la fotocorriente. Como ya se explicó en la Introducción de este trabajo, la conductividad en el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es debida principalmente a la banda de conducción y a la banda de defectos que producen las vacantes de oxígeno, confiriéndole esto último su carácter de semiconductor tipo n [22, 126]. En el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar, se ha observado que los tiempos de vida media característicos de los portadores en las trampas asociadas a defectos son cercanos a los milisegundos. Mientras que las transiciones de bandas de energías prohibidas directa presentan tiempos mucho menores que los milisegundos [22].

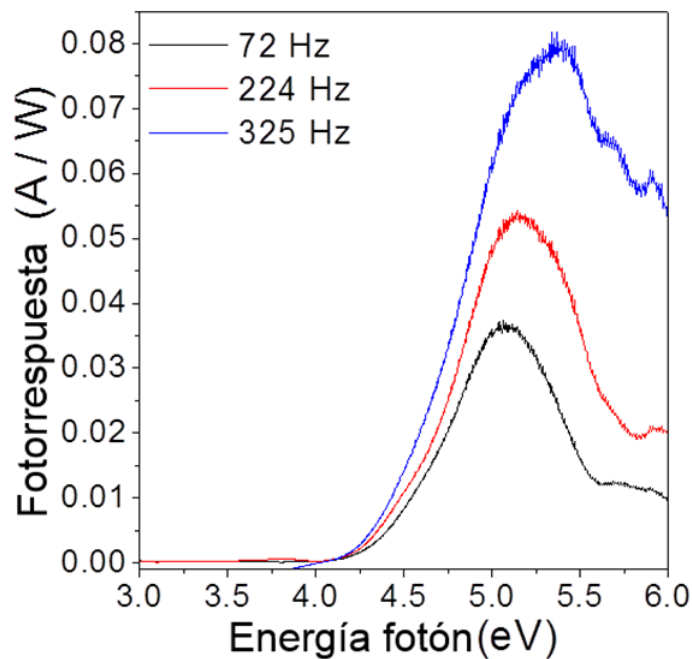


Figura 5.11. Espectros de fotorrespuesta de un nanohilo individual de Ga_2O_3 sin dopar obtenidos a diferentes frecuencias para un voltaje de polarización de 500 V.

En particular, para energías de fotones de excitación cercanas a la energía de la banda de energías prohibidas, parte de los portadores pueden quedar atrapados por los niveles de defectos que en él existen. Esto produciría un descenso de la señal de fotocorriente (PC). Cuando los pulsos de luz están lo suficientemente separados entre sí (frecuencias bajas de pulsado), la mayoría de los portadores situados en esos niveles se recombinarán entre un pulso y el siguiente. Obteniéndose, en este caso, una señal moderada de fotocorriente. Sin embargo, al aumentar la frecuencia de pulsado de la luz (reducimos el tiempo entre pulsos de luz), los portadores situados en las trampas no tiene tiempo suficiente para recombinarse y la señal de fotocorriente aumenta.

5.3.2 Fotorrespuesta de nanohilos de β -Ga₂O₃:Sn.

También se ha estudiado la fotorrespuesta de nanoestructuras de β -Ga₂O₃ dopadas con Sn, dado que la introducción del Sn modifica el comportamiento de conducción eléctrica con respecto al caso no dopado. Como principal resultado, en las propiedades eléctricas, se obtiene un aumento de la conductividad eléctrica y de la emisión de campo, pero los nanohilos presentan el efecto de corriente limitada por carga espacial (SCLC). Para conocer más a fondo las propiedades de conducción, se realizaron medidas de fotocorriente y se obtuvieron curvas de fotorrespuesta como la mostrada en la figura 5.12. Esta curva se obtuvo aplicando un voltaje de polarización de 8 V y una frecuencia de pulsos de 235 Hz. En este caso, en comparación con el caso de nanohilos individuales de β -Ga₂O₃ no dopados, se observó una mayor señal de fotorrespuesta para nanohilos individuales de β -Ga₂O₃ dopados con Sn para un menor valor de voltaje de polarización. Además, la curva de R_{λ} , para nanohilos de β -Ga₂O₃:Sn presenta una banda ancha centrada en 5.4 eV y dos bandas adicionales en 3.9 y 4.4 eV. Como se estudió para el caso de β -Ga₂O₃ no dopado, los picos localizados entre 4.4 y 5.4 eV pueden asociarse a la respuesta de la matriz de

β -Ga₂O₃, mientras que el pico de 3.9 eV se podría asociar con la presencia de Sn en los nanohilos, como se discute a continuación.

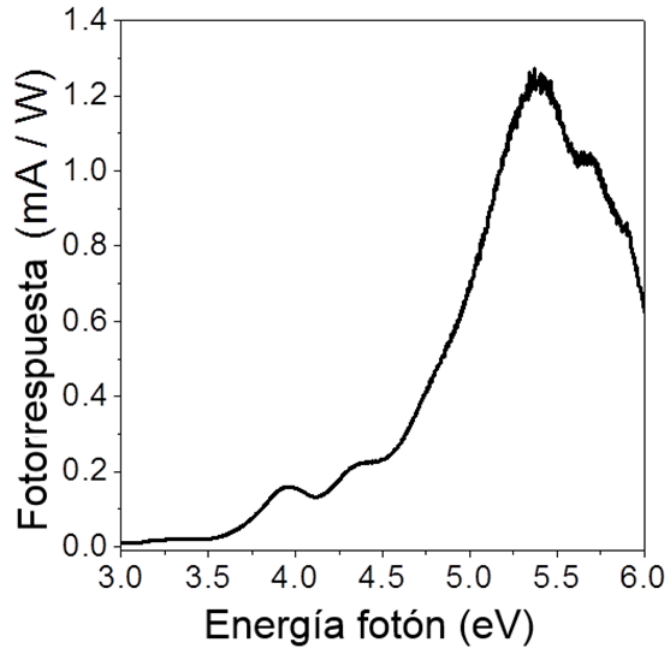


Figura 5.12. Fotorrespuesta de un nanohilo individual de Ga₂O₃:Sn obtenido a 8 V de polarización y 235 Hz.

Según los cálculos de la densidad de estados en el β -Ga₂O₃ dopado con Sn realizados por Maximenko *et al.* [127], los cationes de Sn substituyen a los cationes de Ga en las posiciones tetraédricas. Esta sustitución produciría la introducción de niveles de energía a 0.98 eV de la banda de conducción, o lo que es lo mismo, entorno a los 3.9 eV de la banda de valencia. Por otra parte, J Zhang *et al.* [128] describen que en sus medidas de absorción para el Ga₂O₃ dopado con Sn la introducción de un 10 % molar provoca la aparición de un hombro centrado en torno a los 4.1 eV en el espectro de absorción. En consecuencia, la banda centrada en 3.9 eV que hemos observado en nuestras medidas de fotorrespuesta estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos para el Ga₂O₃ dopado con Sn.

5.3.3. Fotocorriente de microestructuras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$.

Por último hemos realizado medidas de fotocorriente en las nanoestructuras del cuaternario $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$. En este caso, el objetivo era observar las líneas de transición intraiónicas del Mn, por lo que se seleccionaron estructuras con una alta relación de Mn/Zn. En particular se seleccionaron aquellas que presentan una relación de aproximadamente 0.2. Las medidas de fotocorriente presentan las transiciones intraiónicas características del Mn^{2+} , como se puede observar en la figura 5.13. Las posiciones de estos picos están de acuerdo con los encontrados en la literatura para polvos, láminas delgadas y fibras de ZnGa_2O_4 [129-131]. Concretamente, nuestra medidas muestran una fuerte señal de fotocorriente para longitudes de onda en el rango de 300 a 350 nm debido a transiciones de transferencia de carga de los cationes Mn^{2+} , además de tres picos centrados en 365, 390 y 424 nm. Estos picos se asocian con transiciones entre el nivel fundamental (^6S) y los correspondientes niveles excitados (^4P , ^4G y ^4D) del catión Mn^{2+} [131].

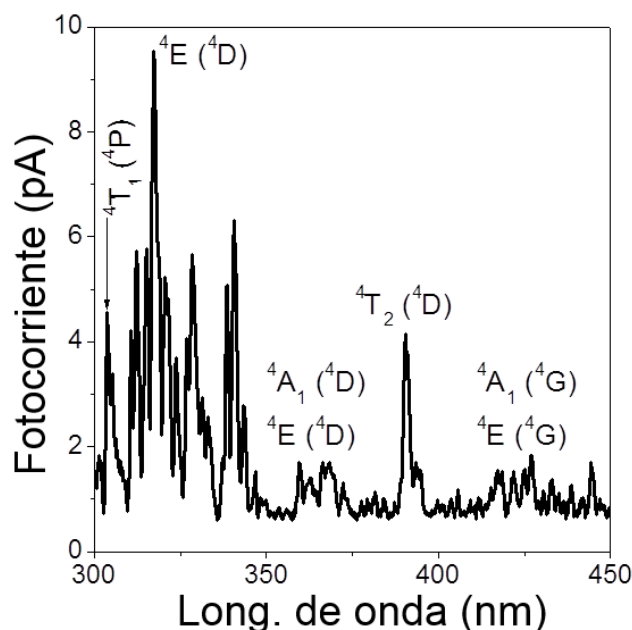


Figura 5.13. Espectro de fotocorriente en un nanohilo de $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Ga}_2\text{O}_4$ que muestra las transiciones intraiónicas del Mn^{2+} .

Mediante el estudio de la fotocorriente se pudo estudiar los niveles de electrones profundos que introduce el Mn²⁺ en la matriz de ZnGa₂O₄, además se observa que estos picos presentan un desplazamiento hacia menores energías al observado en la literatura [131] que podría asociarse a la variación del campo cristalino debido a la formación de la aleación cuaternaria (Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄).

En el Capítulo 6 de este apartado, se presenta y analiza los resultados obtenidos del estudio de la luminiscencia realizado con microestructuras jerárquicas de Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄. El estudio de sus propiedades eléctricas realizado en este apartado, que describe que la presencia de una impureza dopante como el Mn introduce niveles de electrones en la matriz de ZnGa₂O₄, junto con el de sus propiedades ópticas, determinará la capacidad de este material de ser aplicado en dispositivos optoelectrónicos.

5.4. Conclusiones.

Las medidas eléctricas presentadas y discutidas en este capítulo, nos permiten llegar a varias conclusiones que detallamos a continuación. Los nanohilos de β -Ga₂O₃ presentan un característico comportamiento óhmico y la reducción de tamaño produce una reducción de la resistividad de varios órdenes de magnitud respecto de los resultados obtenidos por otros autores para el β -Ga₂O₃ en forma masiva o en lámina delgada.

Otro resultado relevante es la variación significativa del comportamiento eléctrico al introducir Sn, debido al aumento de la conductividad eléctrica y la aparición de una corriente limitada por la carga espacial (SCLC) introducida por los niveles energéticos del Sn. Además, en el caso de nanohilos de β -Ga₂O₃ codopados con Sn y Cr, se ha comprobado que la introducción del Cr modifica de nuevo el comportamiento eléctrico de las nanoestructuras, volviendo a recuperarse el carácter óhmico.

Los resultados obtenidos en emisión de campo sugieren la aplicación de los nanohilos de β -Ga₂O₃ como emisores de campo. Se ha diseñado y puesto a punto un sistema experimental que ha permitido estudiar las propiedades de emisión de campo de estas nanoestructuras. Los nanohilos de β -Ga₂O₃ dopados con Sn han demostrado ser unos buenos candidatos a emisores fríos. Nuestros resultados han mostrado muy buenos valores de campo umbral para altas densidades de nanohilos de β -Ga₂O₃:Sn, mejorando los resultados de otros materiales estudiados hasta el momento. Asimismo, el factor β también es muy alto para estas nanoestructuras.

Mediante los resultados obtenidos con la fotocorriente de nanohilos individuales de β -Ga₂O₃ se ha demostrado que se podrían usar como fotodetectores de UV. Además, se ha comprobado que presentan una alta sensibilidad a la frecuencia de excitación con luz pulsada, aumentando su intensidad de respuesta a altas energías, es decir, en el UV lejano, al aumentar la frecuencia. Como resultado adicional, se obtuvo que la capacidad de respuesta en nanohilos de β -Ga₂O₃ puede ser modificada mediante la incorporación de Sn, ya que produce una variación en la estructura electrónica del β -Ga₂O₃, ampliando el rango de respuesta a menores energías, y un aumento de su respuesta a mayores energías.

Las medidas de conducción eléctrica y de fotorrespuesta nos permitieron estudiar también la respuesta eléctrica de microestructuras de la aleación cuaternaria Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄. En particular, se pudo observar cómo la introducción de Mn produce un cambio de la conducción eléctrica con la aparición de dos tipos de conducción: extrínseca ($E_a \approx 0.3$ eV) e intrínseca ($E_a \approx 1.6$ eV). Las transiciones intraiónicas del Mn²⁺ que tienen lugar en la región situada entre 300 y 450 nm se han observado en los espectros de fotocorriente.

Capítulo Seis

Propiedades ópticas y confinamiento de la luz en nanoestructuras alargadas de óxido de galio



Como se describió en la introducción de este trabajo de tesis, el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es un semiconductor con una banda de energías prohibidas muy ancha ($\sim 4.9 - 5.1$ eV), por lo que es transparente a la luz UV y visible, convirtiéndole en un excelente candidato para aplicaciones en optoelectrónica. En este capítulo del trabajo de tesis se estudiarán las propiedades ópticas de micro- y nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Asimismo, se estudiará la luminiscencia, en función de la morfología y del dopado con diferentes materiales. Para ello, se estudiarán estas estructuras mediante catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL).

Inicialmente se estudiará la luminiscencia característica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar, la cual se debe a los niveles introducidos por defectos intrínsecos o generados durante el crecimiento de las nanoestructuras.

El estudio y clasificación de las bandas de luminiscencia emitidas por las nanoestructuras mostradas y discutidas en los Capítulos 3 y 4, nos permitirá conocer y controlar las propiedades ópticas del óxido de galio dopado, nanoestructurado y formando heteroestructuras. Este es un aspecto

muy relevante con vistas a la aplicabilidad de estas nanoestructuras en dispositivos optoelectrónicos, como dispositivos de emisión de campo (FED) o dispositivos de emisión de luz (LED) [132].

Por otra parte, en estos últimos años, ha aparecido un creciente interés en el estudio de las propiedades derivadas del confinamiento de luz en micro y nanoestructuras semiconductoras y en sus potenciales aplicaciones. Concretamente, las propiedades que más interés suscitan son el guiado de ondas y el confinamiento de la luz que presentan algunos nanohilos, además de sus posibles aplicaciones como láser o cavidades resonantes, para ser utilizadas en dispositivos fotónicos [133]. En este capítulo del trabajo de tesis se estudia el comportamiento de guía de onda y de resonador óptico que presentan las nanoestructuras de β -Ga₂O₃.

6.1. Luminiscencia de nanoestructuras de Ga₂O₃ sin dopar. Emisión en azul-ultravioleta.

En la figura 6.1 se presentan los espectros de CL de un conjunto de nanohilos de Ga₂O₃ sin dopar mostrados en el detalle de la figura 6.1(a). En este espectro se observa una banda de emisión óptica ancha con un máximo en 390 nm (3.18 eV), aproximadamente. Mediante deconvolución gaussiana de los datos experimentales (figura 6.1(b)), se obtiene que la banda de emisión está formada por dos componentes: una banda en el UV, la cual está centrada en 3.36 eV, y otra centrada en 2.97 eV, correspondiente al azul-violeta. El origen de la banda UV se ha intentado explicar mediante distintos modelos [22, 37, 134], pero todavía no ha sido posible entender completamente cuál es su origen. El modelo más aceptado es que los defectos nativos de este óxido son determinantes en el mecanismo de emisión de luminiscencia.

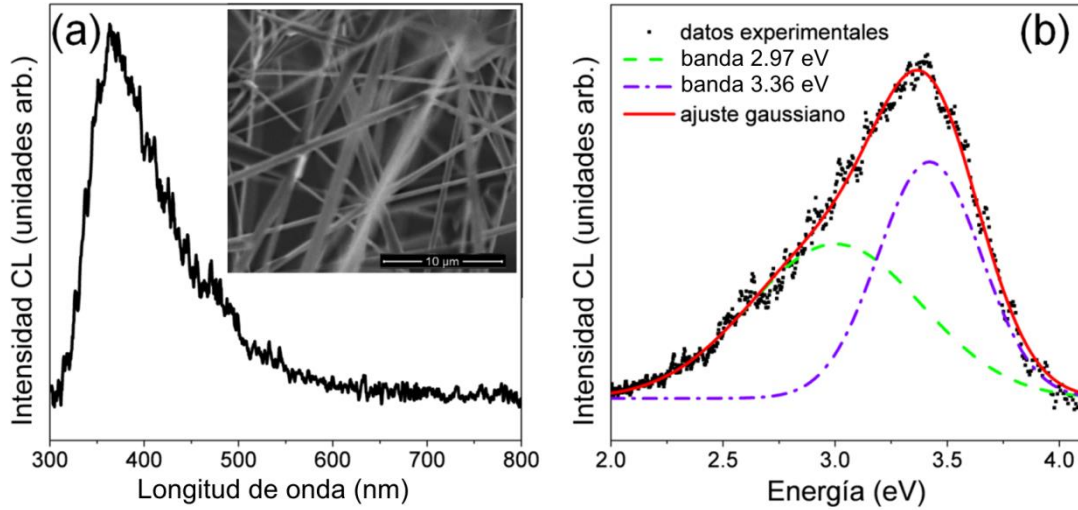


Figura 6.1. (a) Espectro de CL realizado en los nanohilos que se muestran en un detalle junto al espectro y (b) mismo espectro de CL (en energías) con su deconvolución a bandas gaussianas.

El β -Ga₂O₃, como otros óxidos, presenta defectos intrínsecos, tales como vacantes de oxígeno, V_O^X (utilizando la notación de Kröger – Vink) que introducen niveles electrónicos en la banda de energías prohibidas, los cuales actúan como centros donadores [22]. Estos niveles intervienen en las recombinaciones radiativas, y por tanto, en la luminiscencia del β -Ga₂O₃. Además, el β -Ga₂O₃ presenta otros defectos como los intersticiales de Ga, los cuales también actúan como donadores con una energía en torno a los 0.03-0.05 eV, y pares de vacantes galio-oxígeno (V_{Ga}, V_O) [22]. Uno de los modelos propuestos, concretamente el propuesto por Binet y Gourier [22], se basa en la descripción de la captura túnel de los electrones para dar explicación a la emisión de luminiscencia en UV y en azul: los electrones se recombinan en donadores (vacantes de oxígeno) y los huecos en aceptores (pares Ga-V_O de oxígeno), respectivamente. Concretamente, se ha concluido que la banda UV, característica del β -Ga₂O₃, no depende de la historia de la muestra y se asocia a la recombinación de excitones auto-atrapados [22], mientras que la banda verde-azul se asocia a las transiciones de pares donador-aceptor (en inglés, *donor-acceptor pairs* DAP), en las que los donadores son las vacantes de oxígeno y los centros aceptores son los pares vacante de oxígeno-galio. Sin embargo, actualmente, también se ha descrito en otros trabajos que las

emisiones pueden deberse a transiciones entre niveles de energía dentro del gap como consecuencia de la presencia de otro tipo de defectos, como impurezas de Si [126]. En la figura 6.2 se muestra un resumen de los mecanismos que intervienen en la luminiscencia del β -Ga₂O₃.

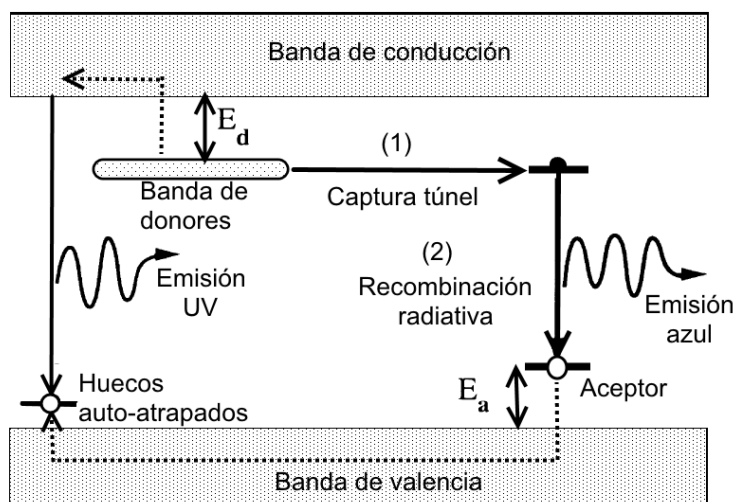


Figura 6.2. Esquema de los mecanismos asociados a la luminiscencia UV y azul del β -Ga₂O₃ [22].

En la figura 6.3(a) mostramos el espectro de CL de un conjunto de nanocintas y en la figura 6.3(b) su deconvolución gaussiana. En este caso también se observa una banda ancha de emisión con un máximo en 3.41 eV, la cual está compuesta por dos componentes, centradas en 3.00 y 3.42 eV. Por tanto, se obtiene un leve desplazamiento de ambas respecto de las observadas en los nanohilos. Además, se puede observar que la banda azul - violeta (2.88–3.10 eV) es de menor intensidad que la banda UV. Otros autores, como D. P. Yu *et al.* [135], han descrito diferencias análogas asociadas a cambios en la morfología y debidas a diferencias en la estructura de defectos creada durante el crecimiento.

En la tabla 6.1 resumimos los valores de las bandas de emisión de luminiscencia obtenidos para las dos nanoestructuras de óxido de galio sin dopar estudiadas.

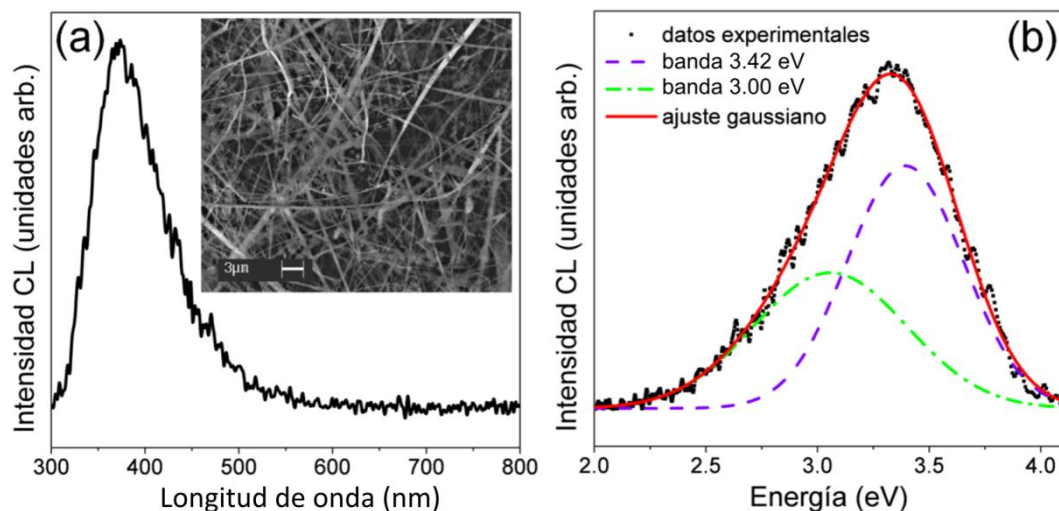


Figura 6.3. (a) Espectro de CL realizado en las nanocintas que se muestran en un recuadro junto al espectro, y (b) deconvolución a bandas gaussianas del espectro de CL (en energías).

Nanohilos		
Banda	máximo (eV)	$I_{\text{máx}}$ relativa
Azul	2.97	0.90
UV	3.36	1.00
Nanocinta		
Banda	máximo (eV)	$I_{\text{máx}}$ relativa
Azul	3.00	0.59
UV	3.42	1.00

Tabla 6.1. Resumen de los valores obtenidos de los espectros de CL correspondientes a los nanohilo y a las nanocintas.

La emisión de estas nanoestructuras ha sido analizada mediante mapas pancromáticos de CL en el SEM. La emisión de los nanohilos es totalmente homogénea, como se puede apreciar en la figura 6.4. Esto indica una distribución homogénea de los defectos puntuales que originan la luminiscencia a lo largo del hilo.

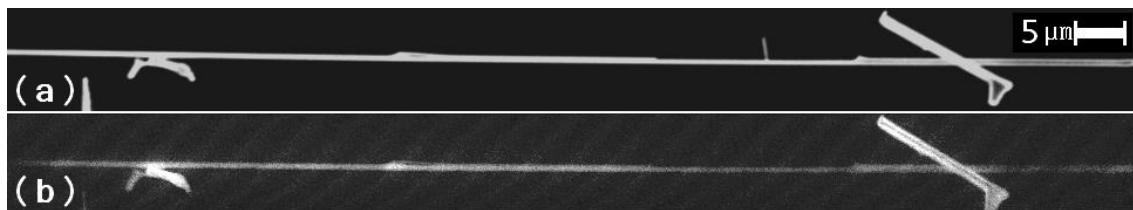


Figura 6.4. (a) Imagen de SEM de un nanohilo de Ga_2O_3 sin dopar. (b) Imagen de CL pancromática del mismo nanohilo en el que se observa una emisión homogénea de luminiscencia a lo largo de todo el nanohilo.

Sin embargo, en el caso de las nanocintas sí aparece un contraste en las imágenes de CL, como se muestra en la figura 6.5. Realizamos un análisis espectral en distintas partes de la nanoestructura, concretamente en una zona oscura (designada con la letra A) y en una zona brillante (designada con la letra B). En la tabla 6.2 se presentan los valores obtenidos de los ajustes con funciones gaussianas realizados a los espectros CL de nanocintas sin dopar mostradas en la figura 6.5. En la zona oscura, denominada como A en la figura 6.5(b), se obtuvieron dos banda de luminiscencia, una banda UV de menor intensidad relativa centrada en 3.4 eV, y otra azul en 2.8 eV de mayor intensidad. En cambio, en la zona brillante, etiquetada como B en la figura 6.5(b), se obtuvo que la banda UV permanecía casi inalterada (3.3 eV), mientras que la banda azul sufría una disminución en su intensidad relativa, y se desplazaba hacia mayores energías (3.0 eV). Resumiendo, nuestros resultados muestran que la banda UV en ambas zonas (brillante y oscura) es casi idéntica, mientras que la banda azul presenta una desviación de 0.2 eV hacia menores energías en la zona oscura.

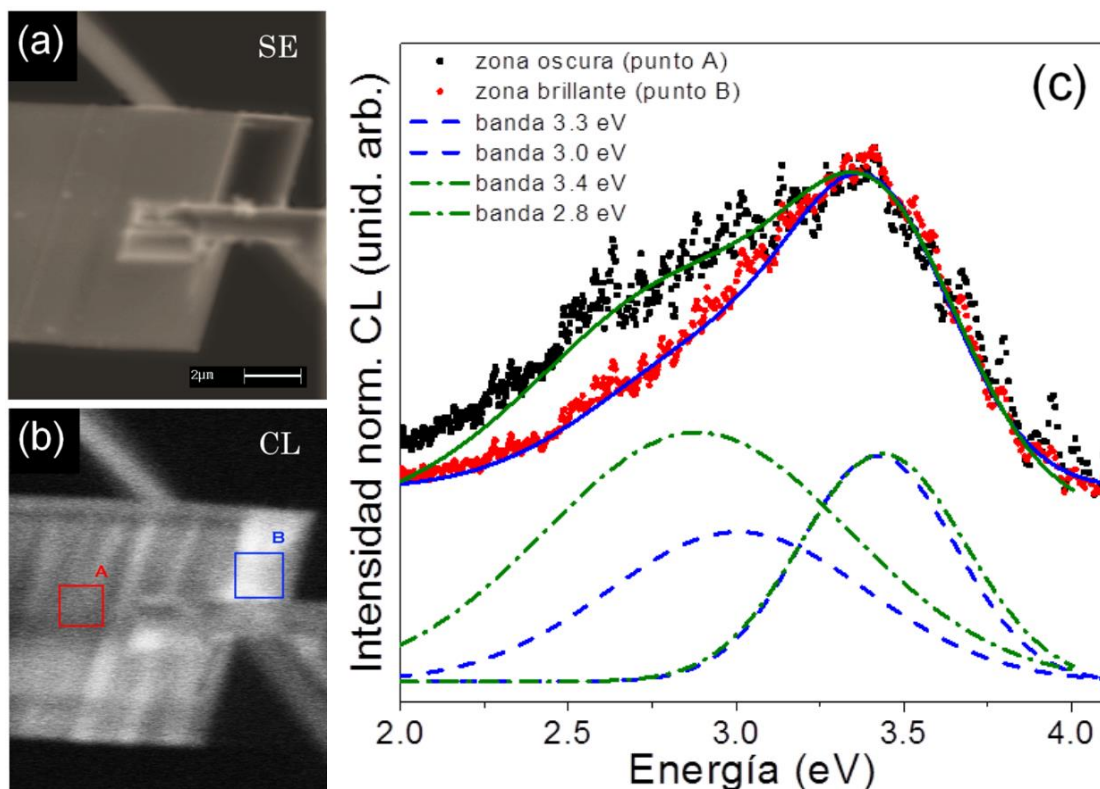


Figura 6.5. (a) imagen de SE de una nanocinta, (b) imagen pancromática de CL de esa misma nanocinta, señalando las zonas (A y B) donde se han realizado los espectros mostrados en el figura (c).

Banda	Máximo de la luminiscencia de la nanocinta (eV)	Máx. luminiscencia local (eV)	
		zona oscura (punto A)	zona brillante (punto B)
Azul	3.0	2.8	3.0
UV	3.4	3.4	3.3

Tabla 6.2. Resumen de los valores obtenidos de la deconvolución para las bandas violeta y UV del espectro de CL mostrado en la figura 5.3(c).

Nuestros resultados son coherentes con el comportamiento descrito en la literatura para ambas bandas [35, 135]. En particular, la banda UV es independiente de las condiciones de crecimiento del óxido de galio [35], por lo que se espera que permanezca constante. Por otro lado, la banda azul se ha asociado a DAP, y esta banda se verá afectada por cambios en la concentración de vacantes de oxígeno (V_O). En la literatura se ha descrito el aumento de la intensidad de la banda azul en cristales de alta pureza,

crecidos bajo una atmosfera rica en oxígeno [22]. Por tanto, cuando se reduce la concentración de vacantes de oxígeno se produce un aumento de la intensidad de la luminiscencia azul. De ello, podemos deducir que la banda azul nos informa de cambios de la concentración de vacantes de oxígeno, y esto se relacionaría con cambios, a nivel electrónico o a nivel químico durante el crecimiento de las nanoestructuras.

Además, la diferencia en la luminiscencia entre los nanohilos y las nanocintas obtenidas en nuestros resultados son consistentes con los resultados descritos en la literatura [135]. En particular, debido a pequeños cambios en las condiciones energéticas durante el crecimiento de las nanoestructuras, el crecimiento de los nanohilos puede cambiar a un crecimiento cuasi-bidimensional, dando lugar a la formación de nanocintas [16]. Estos cambios, a su vez, producen una diferencia en la formación y distribución de vacantes de oxígeno durante el crecimiento, dando lugar al desplazamiento y variación de la intensidad de la banda azul.

En conclusión, nuestros resultados demuestran que el estudio de las propiedades ópticas resulta ser un método bastante útil para la caracterización de nanoestructuras individuales en función de su morfología.

6.2. Luminiscencia en el UV y visible.

6.2.1. Luminiscencia de nanoestructuras de β -Ga₂O₃ implantadas con Eu y Gd

En este trabajo se ha estudiado la luminiscencia de β -Ga₂O₃ dopado con tierras raras, en particular Eu y Gd, mediante la implantación iónica. La figura 6.6, muestra un esquema de energías de los niveles que introducirán los iones de Eu³⁺ y de Gd³⁺ en la matriz de β -Ga₂O₃. Se espera que estas tierras raras se coloquen en las posiciones octaédricas de los iones Ga³⁺ en la matriz de β -Ga₂O₃, y que introduzcan un nuevo mecanismo de luminiscencia. En particular, se producirá una transferencia de energía de la matriz al ion de tierra rara, que al desexcitarse emitirá luz.

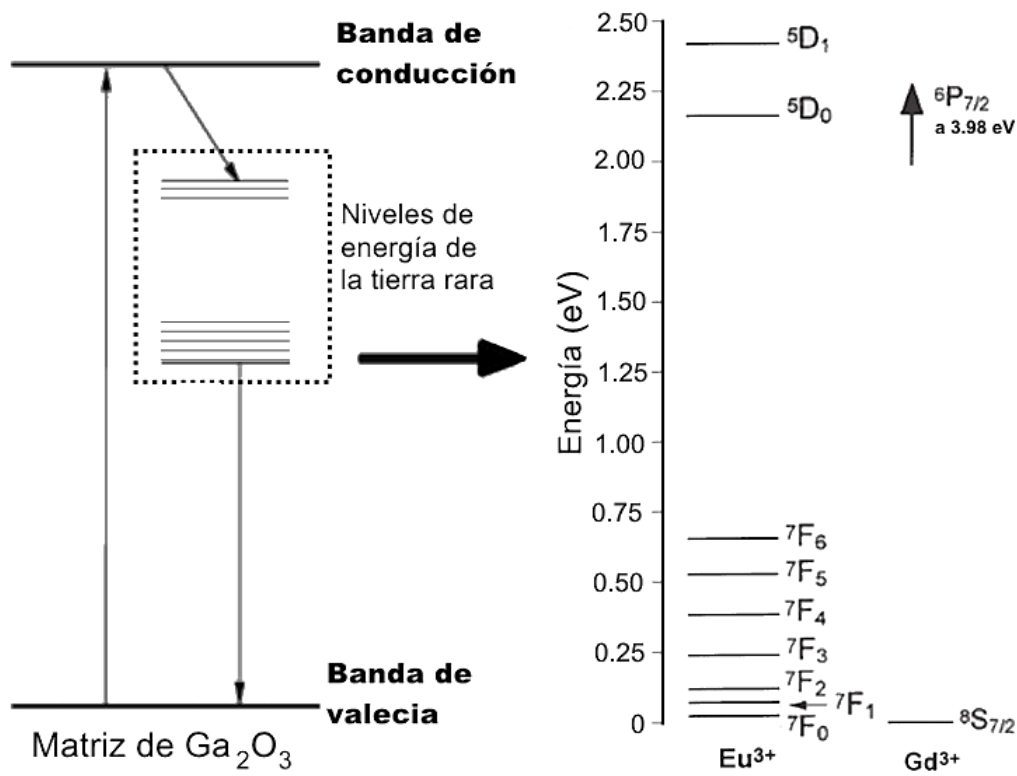


Figura 6.6. Esquema de los niveles que introducen los iones Eu^{3+} y Gd^{3+} en la matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

La figura 6.7 muestra los espectros de CL realizados a temperatura ambiente de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ implantados con Eu^{3+} y recocidos a distintas temperaturas. En la parte superior de la figura se representa el espectro de CL perteneciente a un nanohilo implantado y no recocido. Las líneas de emisión visible entre 580 y 720 nm se deben a las transiciones intraiónicas entre los niveles $^5\text{D}_i - ^7\text{F}_j$ ($i = 0, 1, 2$ y $j = 0, 1, 2, 3, 4$) del catión Eu^{3+} (figura 6.6). En particular, el pico de mayor intensidad, centrado en 610 nm, se corresponde con la transición $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$.

Como se observa en la figura 6.7, la anchura de los picos de emisión del Eu^{3+} depende de la temperatura de recocido: en el espectro obtenido en nanohilos recién implantados, se resuelve la emisión principal de 610 nm, pero es relativamente ancha; en los espectros obtenidos en muestras recocidas, los picos se vuelven más estrechos con el incremento de la temperatura hasta los 900 °C; por último, un recocido a 1100 °C da lugar a

un espectro de CL similar al obtenido en los nanohilos recocidos a 900 °C. El estrechamiento de los picos a medida que aumenta la temperatura de recocido puede explicarse en términos de la recuperación del daño cristalino producido por la implantación, ya que los niveles de energía de las tierras raras son sensibles a la simetría cristalina [136]. El daño producido por la implantación produce un ensanchamiento no homogéneo de las líneas de emisión. Por lo tanto, la recuperación del daño con los tratamientos posteriores, provoca una mayor homogeneización de la simetría de los centros emisores, y esto, a su vez, provoca el estrechamiento de las líneas de luminiscencia.

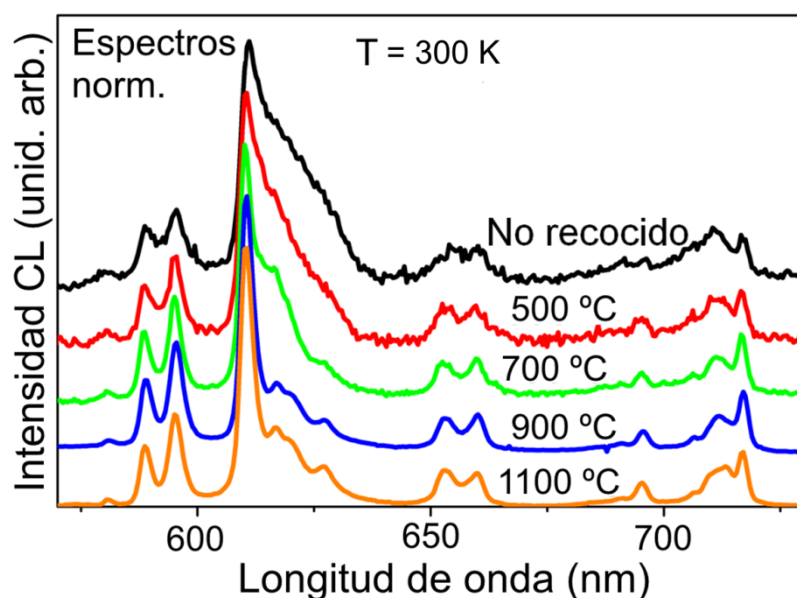


Figura 6.7. Espectros de CL realizados en nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tal cual se implantan con Eu, y nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ recocidos a 500, 700, 900 y 1100 °C después de ser implantados con Eu. Los espectros se han normalizado a la línea principal de emisión del Eu (610 nm).

Los resultados obtenidos mediante CL están de acuerdo con los resultados de espectroscopia Raman mostrados en la figura 3.11 del Capítulo 3. En ellos se obtuvo que la recuperación casi total de la cristalinidad tiene lugar a partir del tratamiento a 900 °C. Por lo tanto, la observación de las líneas de luminiscencia del Eu^{3+} puede utilizarse para caracterizar el desorden producido en la red al introducirse los iones por otro método diferente al de implantación, como por ejemplo, por difusión durante

el crecimiento de los nanohilos. Es decir, se puede pensar en la utilización de los cationes Eu^{3+} como sondas de la calidad cristalina de las nanoestructuras implantadas.

Por otro lado, hemos implantado iones de Gd^{3+} en nanohilos de Ga_2O_3 sin dopar, con el objetivo de obtener emisión en el UV con longitud de onda muy definida. Sus líneas características de emisión están centradas en torno a los 310 nm y se deben a transiciones entre los niveles $^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}_{7/2}$ (figura 6.6). En este caso, la eficiencia de emisión de la banda UV del Gd^{3+} era baja, incluso con los recocidos realizados a temperaturas superiores a 700 °C, por lo que los espectros de CL para los nanohilos implantados con Gd^{3+} no permitían realizar la comparativa a diferentes temperaturas de recocido como en el caso del Eu^{3+} . Para poder realizar esta comparativa para nanohilos implantados con Gd^{3+} , se decidió realizar este estudio con fotoluminiscencia (PL) a bajas temperaturas como se muestra en la figura 6.8.

Concretamente, la figura 6.8 muestra la emisión radiativa en el UV correspondiente a la transición $^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}_{7/2}$ característica del ion Gd^{3+} . Las figuras 6.8(a)-(b) muestran los espectros adquiridos a diferentes temperaturas para nanohilos implantados y recocidos a 900 °C y 1100 °C, respectivamente. Las líneas estrechas que se observan se han asignado a las componentes individuales del multiplete $^6\text{P}_{7/2}$, producidas por el efecto Stark, como ya se ha descrito en la literatura para el caso del Gd^{3+} en AlN [137, 138]. En nuestros resultados, también se observa que la intensidad relativa de las líneas de luminiscencia a menores longitudes de onda aumenta con el incremento de la temperatura. Este comportamiento se corresponde con el esperado, debido a la ocupación activada térmicamente de niveles de mayor energía de los iones de Gd^{3+} .

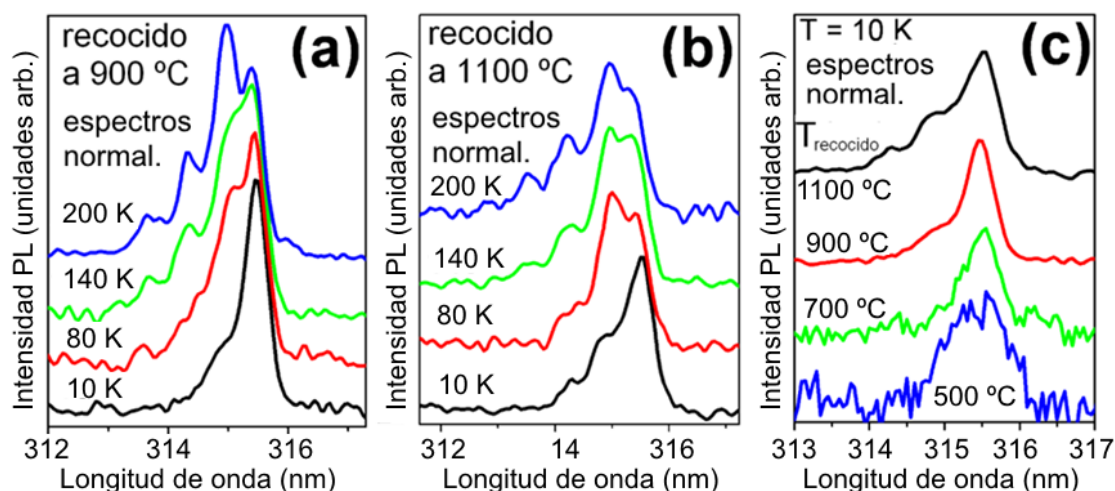


Figura 6.8. Evolución con la temperatura del espectro de PL de un nanohilo implantado con Gd y recocido a (a) 900 °C y (b) 1100 °C. En (c) se muestran los espectros de PL tomados a 10 K de diferentes hilos implantados con Gd y recocidos a 500, 700, 900, y 1100 °C.

En la figura 6.8(c) se muestra la evolución de los picos de PL, adquiridos a $T = 10$ K, con el aumento de la temperatura de recocido RTA. En este caso, los espectros de PL no muestran una clara evolución de la anchura de la luminiscencia de estos picos con la temperatura de recocido, debido a lo cual, se puede deducir que los niveles de energía introducidos por los cationes de Gd^{3+} son menos sensibles al desorden que los del Eu^{3+} , y no resultan de gran utilidad como sondas para el estudio de la recuperación de la calidad cristalina de los nanohilos.

6.2.2. Luminiscencia de nanoestructuras de β -Ga₂O₃ dopadas con In.

Para estudiar el efecto que produce la variación de la composición química en las propiedades de luminiscencia del β -Ga₂O₃ se estudiaron nanoestructuras de β -Ga₂O₃ dopadas con In que presentaban un gradiente en la concentración de la impureza. Como ya se discutió en el capítulo 3, la aparición de terrazas y escalones en la superficie de estructuras planas producían fronteras en forma de zigzag. En la figura 6.9(a)-(b) se muestran las respectivas imágenes de electrones secundarios y de CL pancromática de una de esas estructuras.

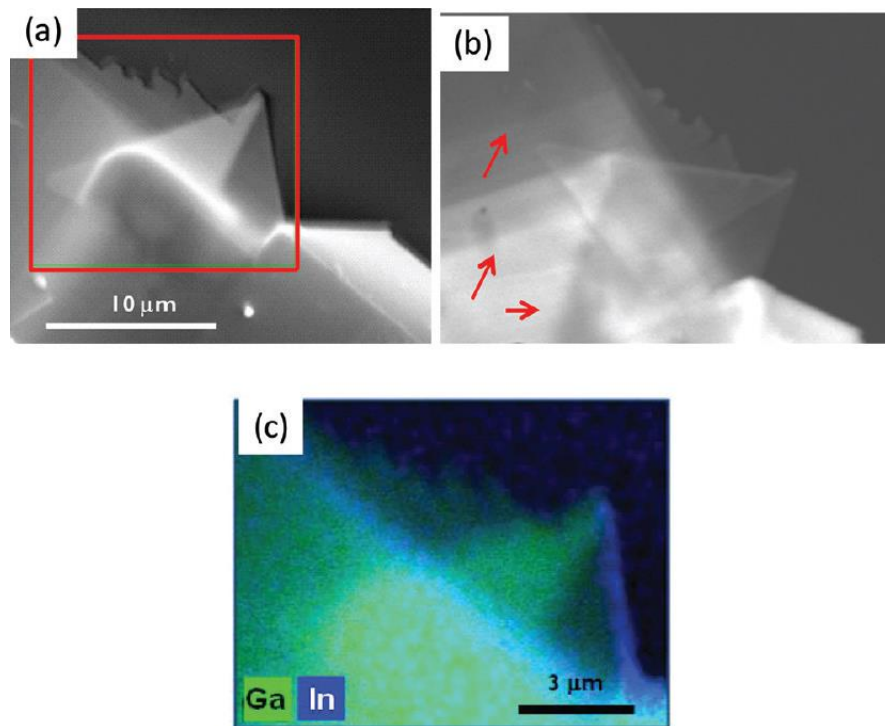


Figura 6.9. (a) Imagen de SE de una nanoestructura de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$, (b) imagen pancromática de CL y (c) mapa de EDX de la misma zona.

En la figura 6.9(b) se indica, mediante flechas, algunos contrastes en la imagen de CL que no se observan en la imagen de electrones secundarios (figura 6.9(a)). Como ya se ha descrito, las vacantes de oxígeno están involucradas en el origen de la banda de luminiscencia del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. El contraste observado en la imagen de CL nos sugiere que estos defectos están principalmente distribuidos a lo largo de las terrazas y escalones observados. Por otra parte, el mapa de EDX mostrado en la figura 6.9(c), representa, en falsos colores, la composición de Ga (verde) e In (azul), en esa misma región. En este mapa se aprecia que la concentración de In no es uniforme.

Por tanto, con el objeto de analizar una posible correlación entre la variación en la concentración de In y la emisión de CL, se realizaron espectros puntuales de CL siguiendo una línea en la que variaba la concentración de In, como se muestra en la figura 6.10.

La tabla 6.3 muestra la concentración de In obtenido del análisis cuantitativo de los espectro de EDX, en los puntos marcados como A, B, C y D de la figura 6.10(a). La concentración atómica de In varía desde el 6% hasta el 1%, es decir, hay una reducción de In desde el borde de la microestructura hasta el interior de la misma. De modo simultáneo se obtuvieron espectros locales de CL en esos mismos puntos, cuyos resultados se presentan en la figura 6.10(b).

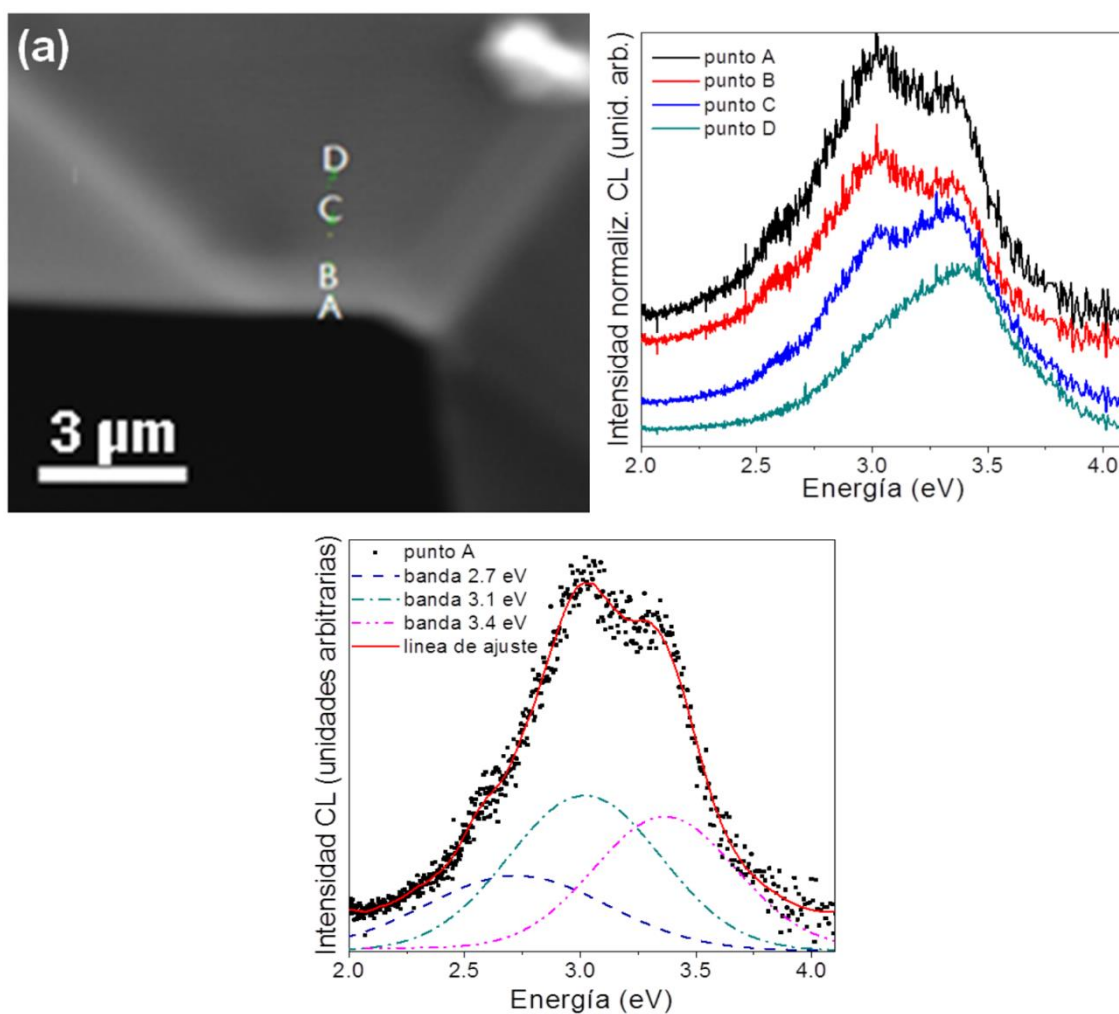


Figura 6.10. (a) En la imagen de SEM se muestra mediante puntos donde se han realizado los espectros de CL que se presentan en la figura (b). (c) Espectro de CL para el punto A (mayor concentración de In) que muestra las diferentes componentes que componen la luminiscencia.

Punto seleccionado	In [at%]
A	6
B	5
C	3
D	1

Tabla 6.3. Concentraciones de In obtenidas a partir de EDX en los diferentes puntos estudiados.

Como se puede observar en la figura 6.10(b), hay una variación significativa en el perfil de la banda ancha de emisión. En la figura 6.10(c) se muestra la identificación de varias componentes, centradas en 2.7, 3.1 y 3.4 eV. En la literatura se ha descrito cómo la introducción de impurezas puede producir cambios en la luminiscencia mediante la introducción de niveles de defectos. En el caso del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$, el aumento de la concentración de In produce una reducción de la componente UV (3.4 eV) respecto a la azul (~3 eV). Esto es fácilmente observable, cuando comparamos los resultados de EDX y CL obtenidos en los punto extremos A y D. Concretamente, en el punto A, que presenta una mayor concentración de In (6% at.), la componente azul (2.7 – 3.0 eV) es más intensa, mientras que en el punto D (menor concentración de In, 1%) la emisión principal de CL corresponde a la banda UV (3.4 eV). En este último caso, la luminiscencia se asemeja más a la de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopadas. De este comportamiento, se deduce que la emisión azul (la asociada a transiciones de pares donador – aceptor) está asociada con los átomos de In, posiblemente por interacciones con las vacantes de oxígeno. Como ya se ha descrito, las vacantes de oxígeno proporcionan portadores libres para la conducción e introducen niveles de energía en la banda de energías prohibidas.

El desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores longitudes de onda, al aumentar la concentración de In, es un resultado relevante para la aplicación de este tipo de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$ en dispositivos optoelectrónicos, pues permite modificar de forma controlada las propiedades ópticas y eléctricas del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mediante el dopado con In.

6.2.3. Luminiscencia de nanohilos ramificados de Ga_2O_3 dopado con Sn y codopados con Sn, Cr.

En el Capítulo 3 se estudió la relación entre el dopado del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con Sn y la formación de nanoestructuras ramificadas, por medio de diversas técnicas de caracterización química y micro-estructural como TEM, HRTEM, XPS y EDX. El siguiente paso ha sido estudiar las propiedades ópticas de este tipo de nanoestructuras mediante CL.

En la figura 6.11(a) se muestran los espectros de CL obtenidos en nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ y en nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. Ambos espectros han sido obtenidos a temperatura ambiente. Se puede observar que, aunque la concentración de Sn es baja (1% at), se produce un ensanchamiento de la banda de emisión característica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, abarcando todo el espectro visible. La deconvolución del espectro de CL obtenido para el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (figura 6.11(b)) revela la presencia de cuatro componentes centradas en 2.1, 2.4, 3.1 y 3.4 eV. Las componentes centradas en 3.1 y 3.4 eV son las ya conocidas para el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y se asocian a los defectos intrínsecos del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. La componente verde (centrada en 2.4 eV) se puede asociar a la presencia de Sn en los hilos. Este resultado está de acuerdo con los descritos en la literatura por otros autores. Por ejemplo, T. Miyata *et al.* [35] obtuvieron, mediante electroluminiscencia en láminas delgadas, una banda ancha, similar a la obtenida en este trabajo, con un máximo de emisión en 450 nm (2.7 eV), y un hombro a menor longitud de onda (mayor energía), lo cual concuerda totalmente con nuestras observaciones. Otros autores como S. I. Maximenko *et al.* [127] también han observado para nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ una banda ancha en el visible con un máximo centrado en 400 nm (3.1 eV) y un hombro en el verde, lo cual

asocian a la recombinación entre niveles donores (introducidos por la incorporación de átomos de Sn), y huecos de la banda de valencia del β -Ga₂O₃. Por tanto, las bandas de menor energía se asocian a niveles introducidos por la presencia de Sn.

Asimismo, se ha estudiado el comportamiento de la luminiscencia de las nanoestructuras de β -Ga₂O₃:Sn con la temperatura, desde 90 K hasta temperatura ambiente (figura 6.11(c)). A baja temperatura (90 K) se observa un espectro de CL similar al del β -Ga₂O₃ no dopado, pero al aumentar la temperatura se produce la activación de la componente verde, en 2.4 eV. De ello, se deduce que los centros emisores debidos al Sn se activan térmicamente a unos 200 K, y por debajo de esta temperatura están bloqueados.

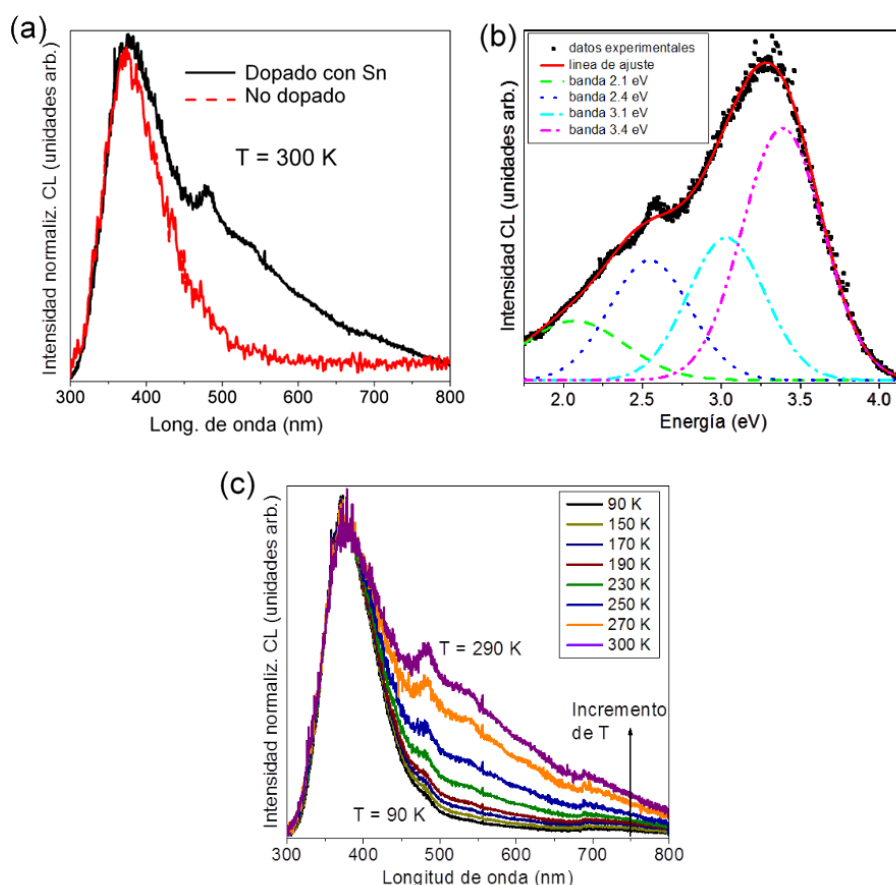


Figura 6.11. (a) Espectros de CL de nanohilos de β -Ga₂O₃ no dopados y dopados con Sn a temperatura ambiente. (b) Espectro de CL (en energías) de los nanohilos dopados con Sn, en el que se presentan las componentes obtenidas por deconvolución gaussiana. (c) Evolución de los espectros de CL con la temperatura en los mismos nanohilos.

Pasamos a describir ahora las propiedades de emisión de las microestructuras ramificadas codopadas con Sn y Cr presentadas en el capítulo 3. El objetivo era obtener estructuras con una intensa emisión en el rojo, debido a la incorporación de iones Cr. La figura 6.12 muestra los espectros de CL, obtenidos desde 90 K hasta temperatura ambiente en nanoestructuras de β -Ga₂O₃ codopadas con Sn y Cr, observándose dos efectos relevantes. La incorporación de iones Cr³⁺ provoca que la banda roja debida a los cationes de Cr³⁺ sea la que domina la emisión de CL, mientras que las bandas UV-azul y verde, previamente observadas en las estructuras dopadas solo con Sn, se han suprimido. Este efecto de supresión de la emisión del azul-UV, se ha observado que es dominante en nanohilos y no en materiales masivos.

Analizando con más detalle los resultados mostrados en la figura 6.12, se observa una clara evolución de la luminiscencia característica del Cr³⁺ con la temperatura. A bajas temperaturas, 90 K, se resuelven dos líneas bien definidas (las líneas R) centradas en 690 nm y 710 nm. Estas líneas son características de las transiciones intraiónicas ${}^2E-{}^4A_2$ del Cr³⁺ [30]. A medida que se va incrementando la temperatura, se observa la aparición a mayores longitudes de onda de una banda, la cual domina el espectro de CL a temperatura ambiente. Esta banda se corresponde con el acoplamiento de los fonones ${}^4T_2-{}^4A_2$ del Cr³⁺. La fuerte emisión roja y evolución con la temperatura que muestran las líneas R y la banda ancha de la transición ${}^4T_2-{}^4A_2$ son las esperadas y características de los iones Cr³⁺ en β -Ga₂O₃.

Pese a que la concentración de Cr es muy baja, incluso menor que el límite de detección del sistema de EDX, estos resultados muestran una alta eficiencia cuántica de la emisión de los cationes de Cr³⁺ en la matriz de β -Ga₂O₃, lo cual produce una supresión (o desactivación) de la emisión UV-azul y verde que compiten con las transiciones intraiónicas del Cr³⁺. En resumen, las transiciones radiativas entre los niveles de energía

relacionados con los defectos nativos del β -Ga₂O₃ quedan desactivadas por la alta eficiencia de los iones de Cr³⁺.

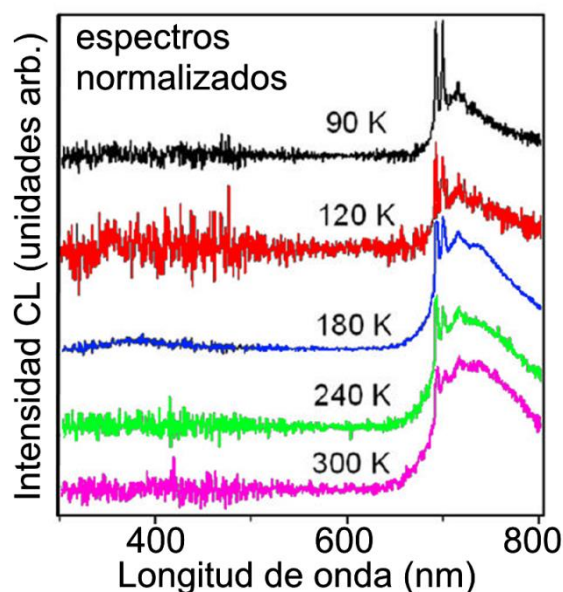


Figura 6.12. Evolución con la temperatura del espectro de CL para nanoestructuras de β -Ga₂O₃ dopadas con Sn y Cr.

6.2.4. Luminiscencia de heteroestructuras de Ga₂O₃/ SnO₂.

En este apartado se mostrará el comportamiento luminiscente de las heteroestructuras mostradas en el Capítulo 4, mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL).

Como se discutió en el Capítulo 4, todas las heteroestructuras de Ga₂O₃/SnO₂ presentaban un núcleo central o tronco de Ga₂O₃ y un recubrimiento y/o ramificaciones de SnO₂. En el caso concreto de las heteroestructuras ramificadas, se pudo observar la luminiscencia característica de tronco y rama por separado, como se muestra en los espectros de CL de la figura 6.13. Concretamente, el espectro del tronco se corresponde con la emisión azul-UV del Ga₂O₃ sin dopar, que se ha descrito en el apartado 6.1 de este capítulo de la tesis. Para el caso de la rama se obtuvo una banda ancha de emisión con un máximo en 690 nm (1.80 eV). El SnO₂ presenta una banda de emisión de defectos nativos que depende fuertemente de las condiciones de crecimiento, presentando un

desplazamiento hacia el rojo y una variación de su intensidad de emisión cuando se aumenta la temperatura de sinterizado [139]. El rango del máximo de emisión en el visible para este material está entre 550 y 640 nm (2.25 y 1.93 eV, respectivamente) para temperaturas de recocido de entre 1200 y 1500 °C. Por tanto, nuestros resultados estarían de acuerdo con estos datos. En el caso del punto de unión, se observa un espectro de CL de las componentes tanto del Ga_2O_3 como del SnO_2 .

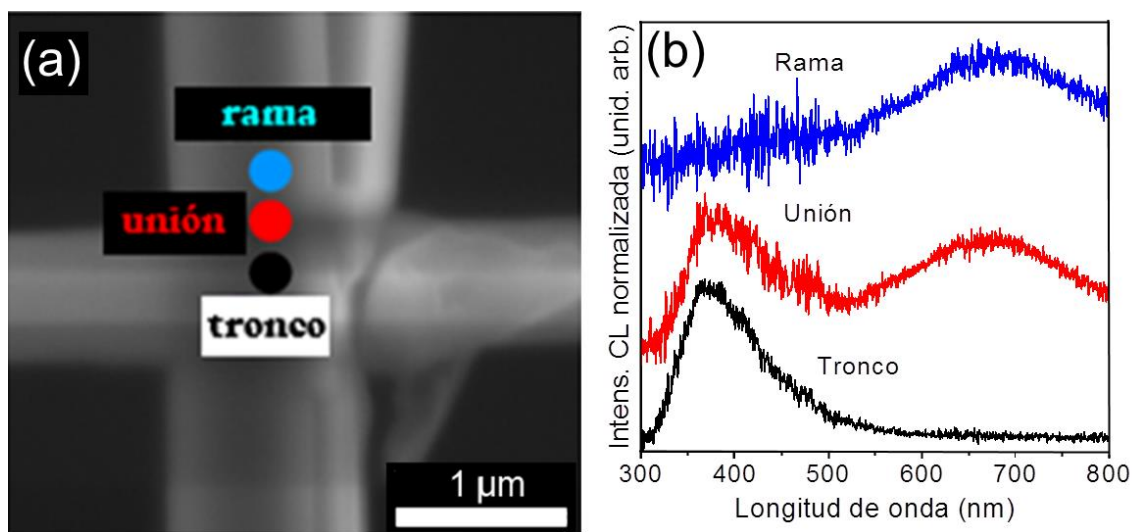


Figura 6.13. (a) Heteroestructura ramificada característica de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, y (b) espectros de CL del tronco, unión y rama realizados en los puntos señalados en la heteroestructuras ramificadas características de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ de (a).

Mediante imágenes de CL (figura 6.14) se pudo observar la emisión característica de cada material. En la figura 6.14(b) se presenta una imagen pancromática de CL que muestra una emisión homogénea de toda la estructura, mientras que la figuras 6.14(c) y 6.14(d), muestran imágenes monocromáticas de CL, para los máximos de emisión del Ga_2O_3 (390 nm) y del SnO_2 (690 nm). Como se puede observar, para las mismas condiciones de medida la señal en la imagen monocromática a 390 nm muestra una intensidad de luminiscencia mayor que la correspondiente a 690 nm, indicando una señal más débil de la banda correspondiente a SnO_2 que la correspondiente a Ga_2O_3 .

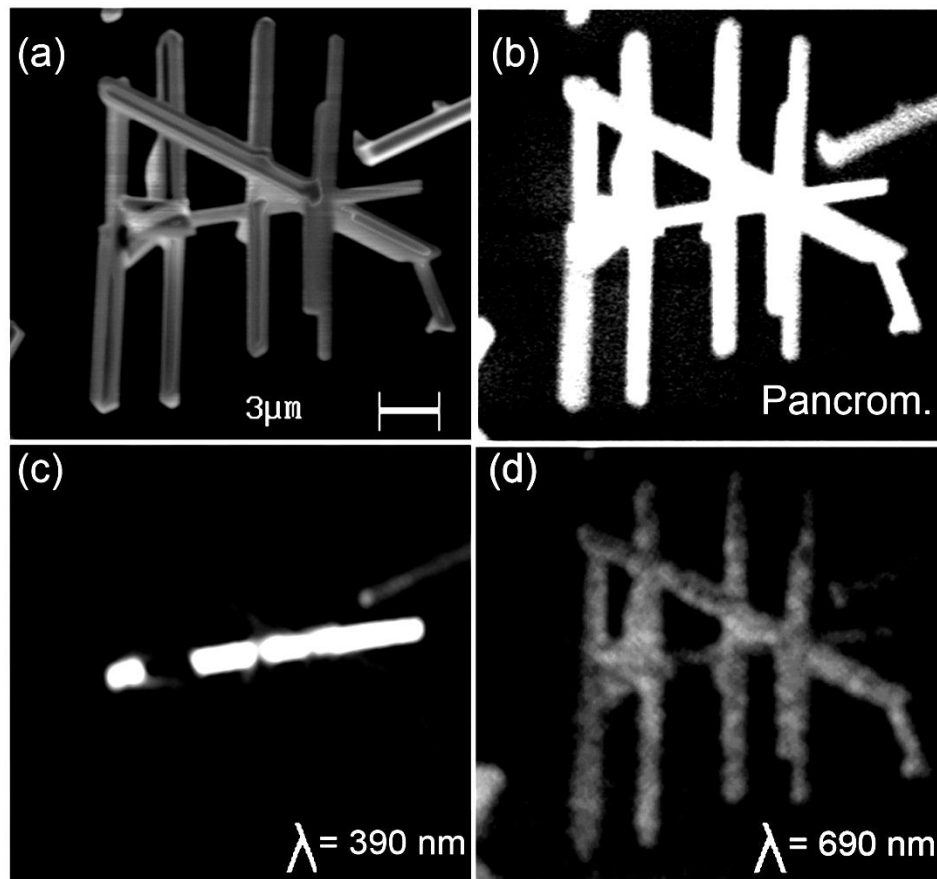


Figura 6.14. (a) Imagen de SEM de una heteroestructura ramificada característica. Imágenes de CL (b) pancromática, (c) monocromática de 390 nm, y (d) monocromática de 690 nm.

En el caso de heteroestructuras coaxiales, como se comprobó en el Capítulo 4, se necesitan potenciales de aceleración del haz de electrones del SEM de 30 kV, para obtener señal de EDX del núcleo de la heteroestructura. En esas condiciones de medida se realizaron las medidas de CL para la heteroestructura coaxial de la figura 6.15(a). En la figura 6.15(b) se muestra el espectro de CL de esta heteroestructura coaxial característica. Como se observa, en este caso la emisión de luminiscencia está compuesta por la señal tanto del núcleo de Ga_2O_3 (banda azul-UV) como del recubrimiento de SnO_2 (banda naranja-roja). Como ya se dijo anteriormente, la banda centrada en 690 nm se corresponde con la emisión del SnO_2 , mientras el máximo de la banda de Ga_2O_3 sufre un desplazamiento hacia el rojo (450 nm).

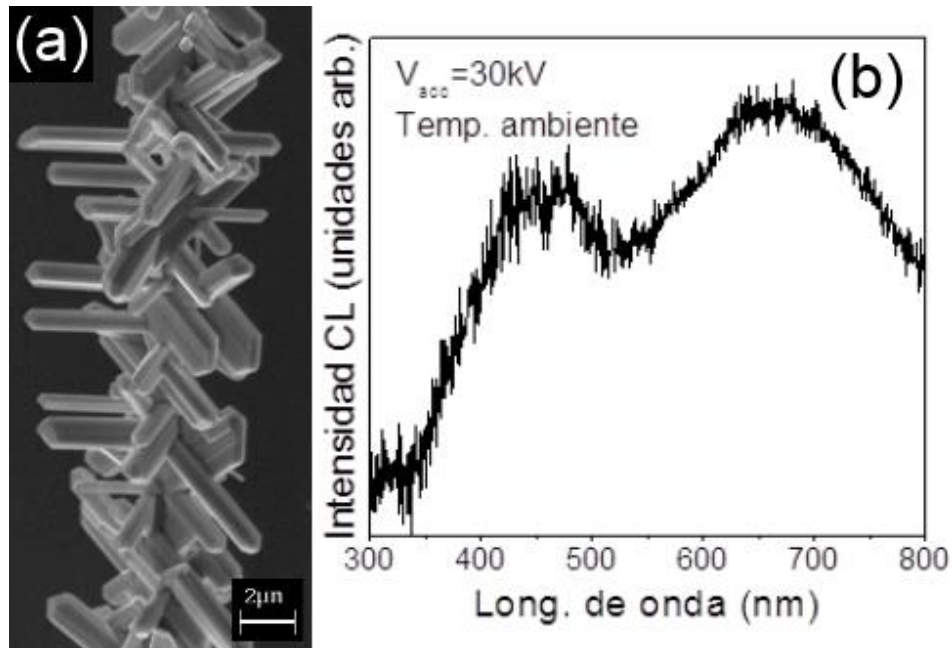


Figura 6.15. (a) Imagen de SEM de una heteroestructura coaxial característica, y (b) su espectro de CL característico realizado con un potencial de aceleración del haz de electrones de 30 kV.

Mediante imágenes de CL se consiguió resolver espacialmente la emisión de ambas partes de la heteroestructura coaxial. En la figura 6.16 se presentan las imágenes de CL de la heteroestructura mostrada en la figura 6.15. Concretamente en la figura 6.16(a) se presenta la imagen de CL pancromática en la que se observa una fuerte y homogénea emisión de luminiscencia. La luminiscencia del núcleo ($\lambda = 390\text{nm}$) se observa localizada en la zona central (figura 6.16(b)). El recubrimiento del núcleo de Ga_2O_3 producido por las estructuras de SnO_2 explica el contraste a lo largo de la franja brillante de esta imagen. Este recubrimiento presenta una luminiscencia homogénea, como se puede observar en la imagen de CL monocromática ($\lambda = 690\text{nm}$) mostrada en la figura 6.16(c), asociada al SnO_2

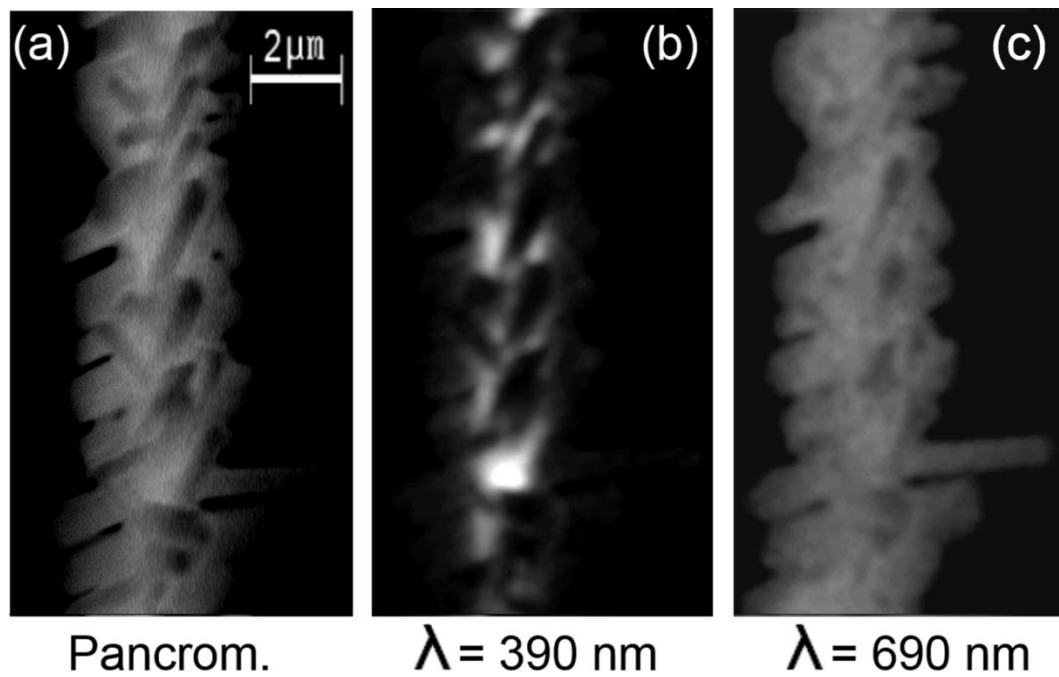


Figura 6.16. Imágenes de CL de una heteroestructura coaxial (a) pancromática, (b) monocromática a 390 nm, y (c) monocromática a 690 nm.

Mediante las imágenes y espectros de CL se ha podido estudiar la diferencia de emisión luminiscente de los dos materiales que componen las heteroestructuras ramificadas y coaxiales, pudiéndose aislar sus señales mediante las imágenes monocromáticas de CL. Estos tipos de estructuras resultan ser unas buenas candidatas a diodos emisores de luz (LED) presentando la ventaja de poder emitir en dos longitudes de onda, en función de la sonda de excitación utilizada o de la zona de la estructura excitada.

6.2.5. Luminiscencia de microbarras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$.

A continuación presentamos los resultados de luminiscencia de microestructuras de Ga_2O_3 dopadas con Zn. Debido a los escasos trabajos que describen las propiedades ópticas de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ [38], resultará de gran interés la caracterización de la luminiscencia de estas microestructuras. Además, el efecto del dopado en concentraciones bajas sobre la luminiscencia puede ser apreciable.

La figura 6.17(a) muestra un espectro de CL, realizado a temperatura ambiente, de una microbarra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ representativa. En esa misma figura se incluye otro espectro de CL correspondiente a una nanoestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar, para su comparación. Se observa claramente que en el caso del dopado con Zn la banda de emisión es más ancha y se produce un desplazamiento del máximo de luminiscencia hacia el rojo (menores energías). En particular, el máximo de la banda está centrado en 426 nm (2.9 eV). En la figura 6.17(b) se muestra una deconvolución gaussiana del espectro de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ mostrado en la figura 6.17(a). A partir de esa deconvolución se obtuvieron 5 componentes: 2.4, 2.6, 2.9, 3.1 y 3.4 eV. Como ya se ha explicado previamente, se sabe que las componentes centradas en 3.1 y 3.4 eV son debidas a defectos nativos del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ como las vacantes de oxígeno, o a concentraciones muy bajas de otras impurezas [22, 126]. Las bandas que aparecen en la región verde-azul (2.4, 2.6 y 2.9 eV) pueden asociarse a la presencia de Zn en las microestructuras, lo cual estaría de acuerdo con los resultados descritos en otros trabajos. En particular, W. C. Herbert *et al.* [38] describe que la introducción de Zn^{2+} substituyendo al Ga^{3+} produce una banda ancha de emisión centrada en 456 nm (2.7 eV).

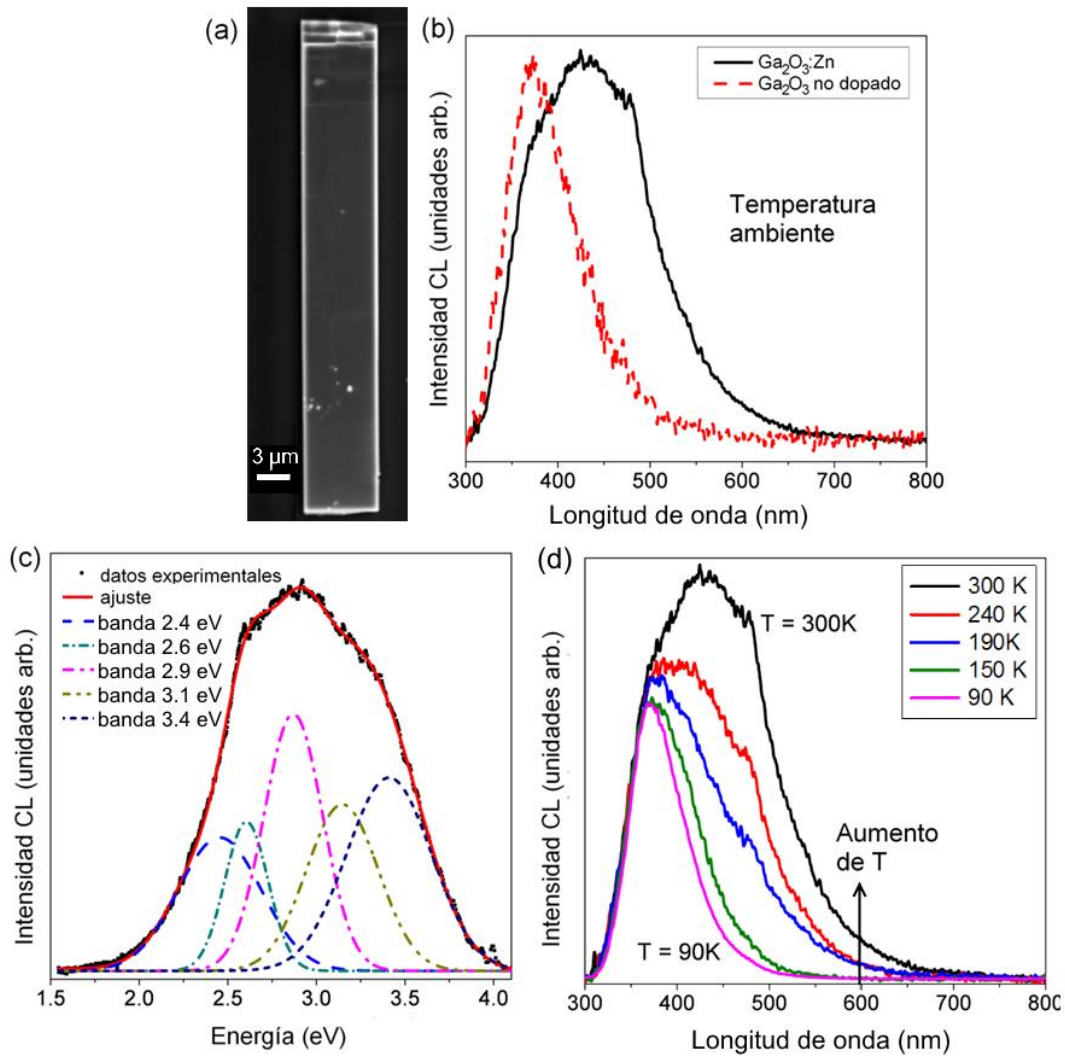


Figura 6.17. (a) Imagen de SEM de una microestructura característica de la muestra de Ga_2O_3 dopada con Zn, (b) espectros de CL de una microestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopada y la microbarra dopada con Zn. (c) Deconvolución del espectro de CL de la estructura dopada con Zn, y (d) evolución con la temperatura del espectro de CL para estructuras dopadas con Zn de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Por último, se estudió la evolución de la señal de CL con el incremento de la temperatura desde 90 K a 300 K (figura 6.17(c)). En los espectros obtenidos para temperaturas cercanas a 90 K, se puede observar que la señal de emisión óptica está compuesta únicamente por la banda característica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. Esto es indicativo de la existencia de transiciones térmicamente activadas. Según K. Shimura y H. Yoshida [140] la sustitución de los iones Zn^{2+} en los sitios ocupados por Ga^{3+} produce un cambio de las posiciones de las trampas en la matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, puesto que se produciría una reducción de los niveles donadores al introducirse niveles

aceptores. En general, en un cristal iónico, la sustitución de unos cationes por otros de menor valencia, produce la creación de vacantes en los aniones por compensación de la carga. Por lo tanto, la introducción de Zn^{2+} en sitios de Ga^{3+} crearía vacantes de O. También se ha propuesto que en el caso de óxidos metálicos con carácter tipo n dopado con iones metálicos con menor número de oxidación, puede producirse un cambio gradual del carácter tipo n al tipo p, como se observó para el caso de la introducción de iones de metales divalentes (Mg^{2+} , Zn^{2+} o Be^{2+}) en el RuO_2 o el NiO_2 [141, 142]. En concreto, puede producirse una disminución de las trampas en los niveles donadores cercanos a la banda de conducción a la vez que se incrementarían las trampas en los niveles aceptores cercanos a la banda de valencia.

6.2.6. Luminiscencia de nanoestructuras de ZnGa_2O_4 y $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ga}_2\text{O}_4\text{:Cr}$.

En el estudio de la luminiscencia de las nanoestructuras de ZnGa_2O_4 (ZGO) y $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ga}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ (ZMGO), los espectros se obtuvieron de zonas en las que había hilos y tronco. Concretamente, en la figura 4.11 del capítulo 4 se muestran las estructuras donde se han realizado estos espectros de CL.

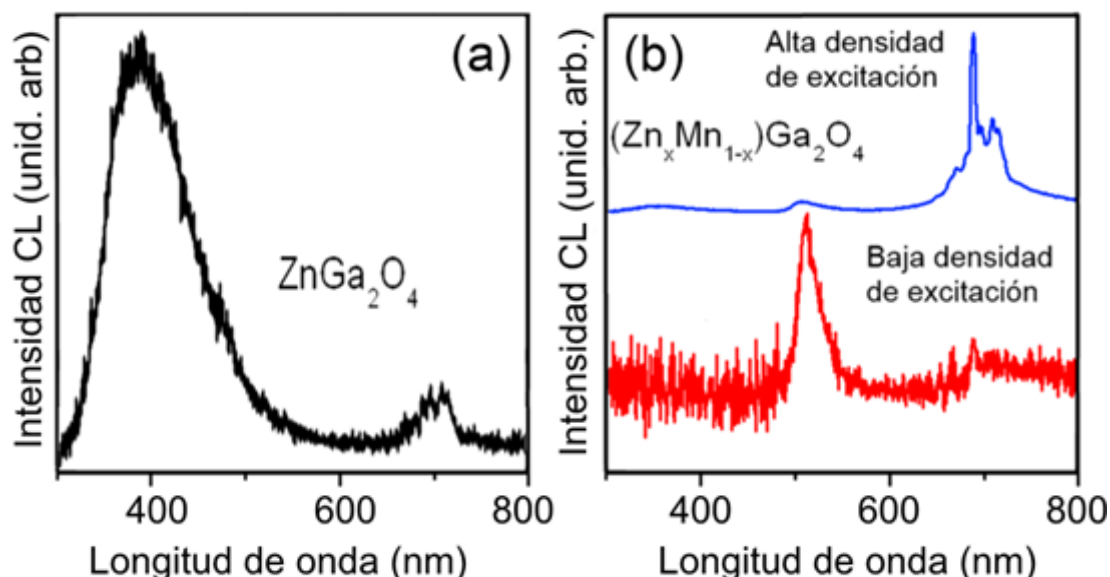


Figura 6.18. Comparativa entre los espectros de CL de (a) ZGO y (b) ZMGO a mayor densidad de excitación (espectro superior) y baja densidad de excitación (espectro inferior).

En el caso particular de nanoestructuras de ZGO se ha obtenido una banda de emisión UV-azul centrada en 385 nm (figura 6.18(a)). El origen de esta banda se asocia a centros auto-activados de los grupos Ga-O octaédricos en el ZGO [143]. En la literatura se ha descrito que esta banda puede estar centrada en el rango de 360 a 540 nm, dependiendo de la atmósfera en la que se ha realizado la síntesis del material [98, 143, 144]. En el caso concreto de atmósferas reductoras, la emisión luminiscente puede estar centrada en menores longitudes de onda [20, 21]. Además de la banda UV-azul, se observó una emisión ancha de muy baja intensidad en el rojo, la cual se asigna a las transiciones intraiónicas de Cr^{3+} residual, presente en muy baja concentración, en estas estructuras. La altísima eficiencia de emisión de este ion en esta matriz hace que una cantidad muy baja de Cr residual pueda dar lugar a esa banda roja.

En el caso de las nanoestructuras ZMGO, los espectros muestran que la banda roja debida al Cr^{3+} y la verde debida al Mn^{2+} dominan completamente la emisión, y la banda azul-UV debida a vacantes de oxígeno se ha bloqueado por completo. Los espectros superior y central de la figura 6.18(b) corresponden a las estructuras ZMGO bajo diferentes condiciones de densidad de excitación. Como se observa en el espectro inferior, la emisión dominante a bajas densidades de excitación es una banda verde centrada en 510 nm, debido a la transición intraiónica ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ de los iones Mn^{2+} en la matriz de ZnGa_2O_4 [143]. En cambio, en el espectro obtenido con una mayor densidad de excitación (espectro superior de la figura 6.18(b)), la emisión dominante es la roja, característica de las transiciones intraiónicas ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$ del Cr^{3+} [19, 22]. Pese a que, como ya se ha comentado en el Capítulo 4 (apartado 4.2.2), la concentración de Cr en estas estructuras está por debajo de los límites de detección del sistema de EDX, se puede observar la emisión característica del Cr, y en condiciones de alta densidad de excitación, esta banda de emisión es la dominante en la emisión de CL. La variación observada en los espectros de CL con la densidad de excitación, se debe normalmente a la saturación de ciertos canales radiativos en condiciones de alta excitación, lo que favorece las recombinaciones a través de otros canales

no saturados. En el caso concreto de estas nanoestructuras ZMGO, existe una competición entre las líneas de emisión de las transiciones intraiónicas del Mn^{2+} y del Cr^{3+} . A partir de estos resultados, es posible pensar en el control del comportamiento óptico mediante la variación de la densidad de excitación de las nanoestructuras de ZMGO.

6.3. Confinamiento de la luz en nanoestructuras basadas en Ga_2O_3 .

6.3.1. Comportamiento de guía de ondas de nanoestructuras de Ga_2O_3 .

En este apartado se discutirá el comportamiento como guía de luz de las nanoestructuras simples y ramificadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ codopado con Sn y Cr. Para ello, utilizaremos un microscopio confocal LabRam HR800 con la línea de un láser He-Cd 325 nm como fuente de excitación. Todas las medidas están realizadas a temperatura ambiente.

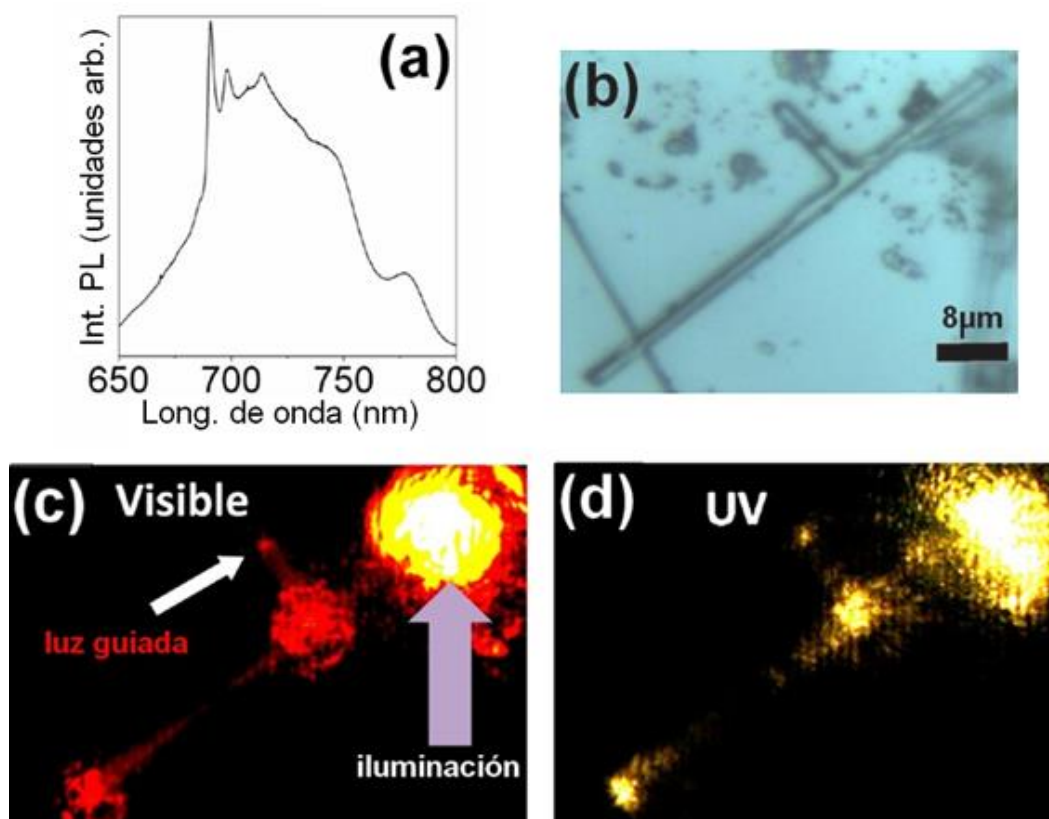


Figura 6.19. (a) Espectro de PL de un nanohilo ramificado, (b) imagen óptica del nanohilo, (c)-(d) imágenes de micro-PL en el visible y UV del mismo hilo.

En la figura 6.19(a) se muestra un espectro de μ -PL realizado al nanohilo ramificado mostrado en la figura 6.17(b). Se obtiene una fuerte emisión roja debida a las líneas R (${}^2E - {}^4A_2$) y la banda ancha ${}^4T_1-{}^6A_1$ característica del Cr^{3+} en esta matriz a temperatura ambiente [146]. En la figura 6.19(c) se muestra la imagen de μ -PL del hilo en el visible. Excitando con el láser en la parte superior de la imagen (flecha violeta), se observa una intensa luminiscencia roja, que es guiada a través del tronco y también a través de la rama perpendicular. Este efecto de guiado es claramente visible en la figura 6.19(c), en la cual se observan puntos de luz roja en los extremos del hilo y de la rama (flecha blanca). En la figura 6.19(d) también se observa que se produce guiado de la luz UV del láser a lo largo del hilo y de la rama de la misma nanoestructura.

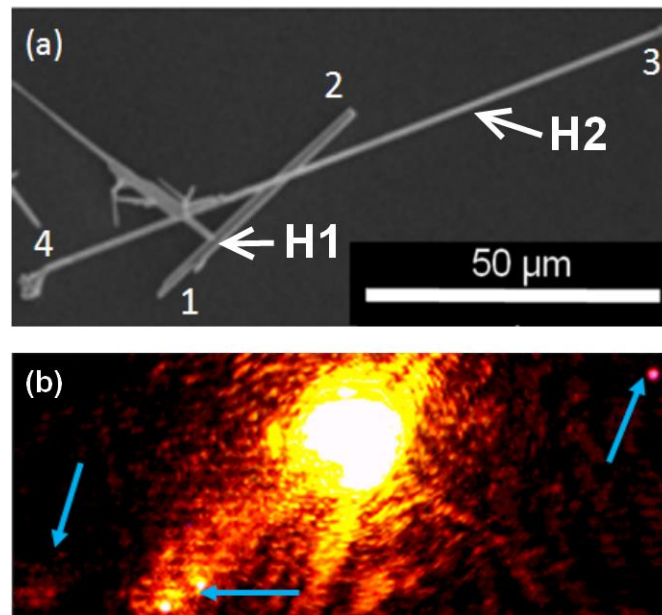


Figura 6.20. (a) imagen de SEM de dos nanohilos cruzados en la que se ha numerado cada extremo y cada hilo, e (b) imagen micro-PL excitado con el láser UV el punto 2 y señalando con flechas los extremos por los que escapa la luz.

La morfología ramificada puede resultar una buena candidata para su aplicación como *guía fotónica* y *divisora de haces* [147-149]. La figura 6.20(a) muestra dos nanohilos cruzados, etiquetados como H1 y H2, cuyas respectivas anchuras son 1.85 y 1.00 μm . Sus extremos están numerados del

1 al 4 como ayuda en la discusión de los resultados. Al excitar con el láser UV, parte de su luz se transmite a lo largo del hilo H1, excitando el área de acoplamiento de los hilos y produciendo la excitación de los iones de Cr, lo que produce la emisión de luz roja en el hilo H2. A su vez, este hilo se comporta como una guía de ondas para la luz roja y, por este motivo, se puede observar los puntos rojos en ambos extremos (puntos 3 y 4 de la imagen 6.20(b)). Este fenómeno puede explicarse mediante el acoplamiento de los campos evanescentes de la fotoluminiscencia roja en la zona de contacto de los dos hilos [150, 151]. La luz observada en el extremo superior del hilo H2 (punto 3) puede deberse a la reflexión de la luz producida en el extremo opuesto de ese mismo hilo (punto 4).

Por lo tanto, queda demostrado que las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ actúan como unas excelentes guías de ondas, y que además, mediante nanoestructuras ramificadas y nanohilos acoplados se puede conseguir guiar la luz en diferentes direcciones.

6.3.2. Comportamiento de guía de ondas de heteroestructuras coaxiales y ramificadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

El estudio del comportamiento de guía de ondas también se realizó en las heteroestructuras coaxiales y ramificadas crecidas durante este trabajo de tesis (apartado 4.1). En este caso se estudiaron heteroestructuras con baja densidad de ramas y de un cierto tamaño que nos permitiese resolver nítidamente el efecto de guía de onda.

Primeramente se estudiaron heteroestructuras ramificadas, las cuales estaban compuestas por un tronco de Ga_2O_3 y ramas de SnO_2 (apartado 4.1.1 del Capítulo 4 de este trabajo de tesis). En la figura 6.21 se muestra los resultados obtenidos al estudiar una heteroestructura ramificada característica. En este caso se estudió el comportamiento que mostraba al excitarse el tronco de Ga_2O_3 en tres puntos diferentes: en el extremo derecho (figura 6.21(b)), en la unión del tronco y la rama (figura 6.21(c)) y en el extremo izquierdo (figura 6.21(d)). En todos los casos se observa que la luz

UV del láser es guiada a lo largo de todo el tronco, siendo emitida en ciertos puntos del mismo y por la rama.

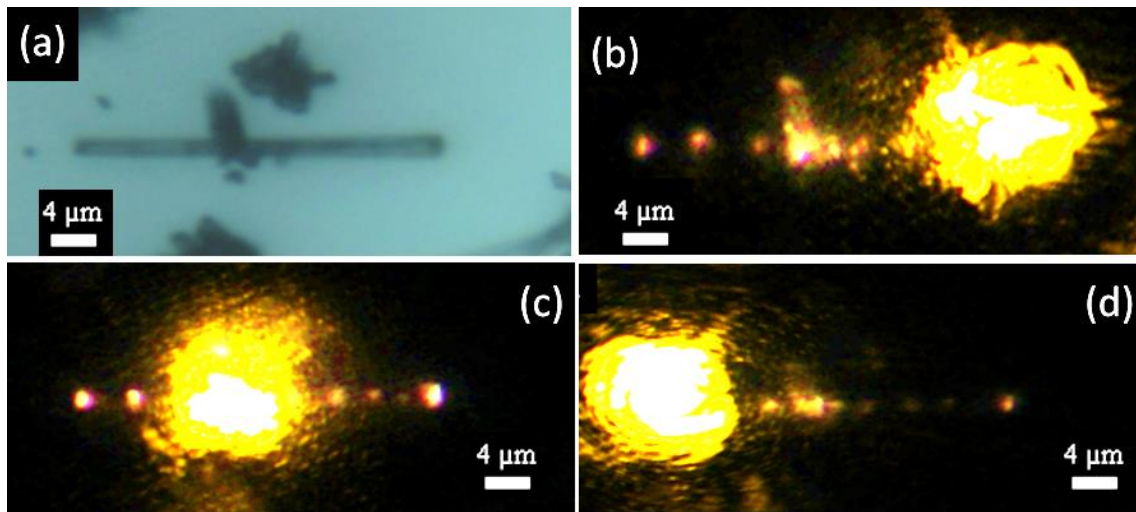


Figura 6.21. (a) Imagen óptica de una heteroestructura ramificada de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ caracterísitca. (b) - (d) Imágenes de micro-PL de la misma heteroestructura ramificada al ser excitada con un láser UV en diferentes puntos de su tronco de Ga_2O_3 .

Asimismo, en la figura 6.22 se presenta el comportamiento de guía de onda de la heteroestructura coaxial ya analizada en el apartado 4.1.2 (figura 4.6(b)) del Capítulo 4. Como se observa al irradiar la estructura con el láser UV, su luz es guiada a lo largo de la misma y es emitida, tanto por los extremos de la heteroestructura como por sus ramas (figuras 6.22(b)-(d)).

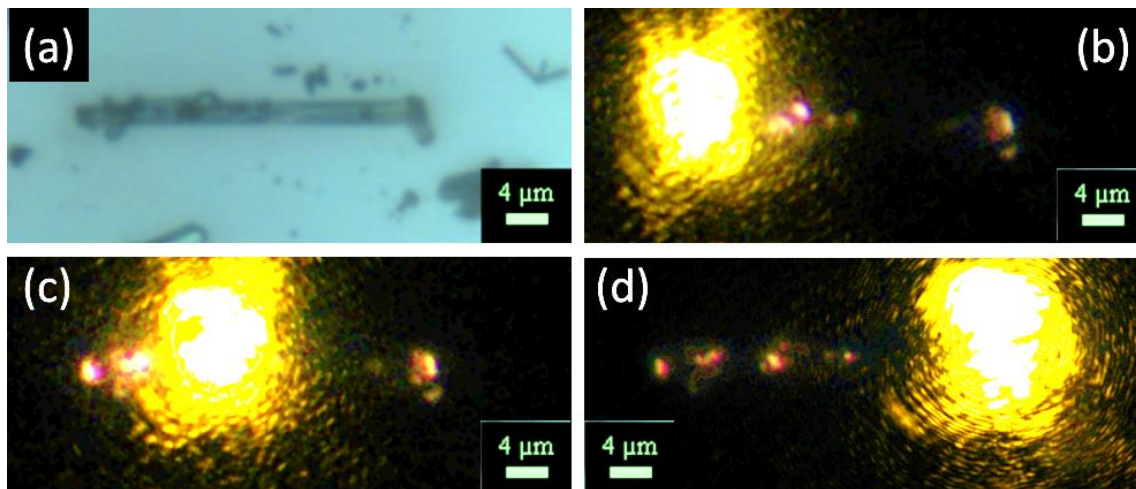


Figura 6.22. (a) Imagen óptica de una heteroestructura coaxial de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. (b) - (d) Imágenes de micro_PL qu muestran el comportamiento de guiado de onda de la misma heteroestructura al ser excitado su tronco de Ga_2O_3 con un láser UV.

En resumen, nuestros resultados muestran que las heteroestructuras obtenidas resultan ser también unas muy buenas candidatas al guiado de la luz. Además, de igual manera que los nanohilos ramificados de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, nos permiten guiar la luz en diferentes direcciones.

6.3.3. Micro- y nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ como micro-cavidades ópticas resonantes.

Algunas de las nanoestructuras, estudiadas como guías de onda, presentan máximos de resonancia óptica en el espectro de PL. Para estudiar el comportamiento como resonador óptico de los microhilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Cr, se estudiaron los espectros de PL de la emisión roja obtenidos en los extremos de varios hilos.

Para este estudio se utilizó una configuración especial del microscopio confocal utilizando en esta tesis doctoral en que la señal de $\mu\text{-PL}$ se detecta en una posición de las estructuras diferente del punto iluminado por el láser (figura 6.23) [152]. En particular, en nuestro sistema podemos desviar el láser del punto de medida un máximo de unos 50 μm .

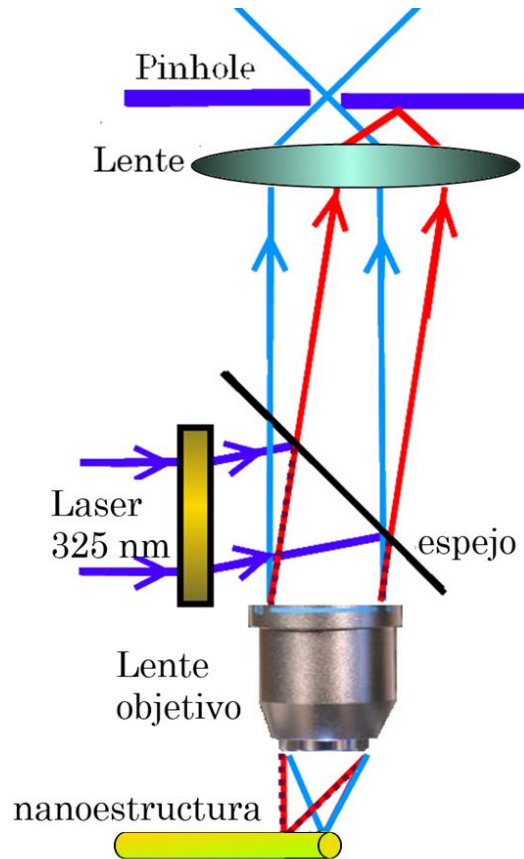


Figura 6.23. Esquema del modo de desvío del haz láser en el microscopio confocal.

En la figura 6.24 se muestran detalles de los espectros del microhilo que aparece en las imágenes de microscopia óptica. El espectro completo es similar al mostrado en la figura 6.19(a), cuya emisión se debe a las transiciones intraiónicas del Cr^{3+} . La señal de PL se ha obtenido en distintas configuraciones en una de las terminaciones y el centro del microhilo. En los casos en los que se recoge la señal en los puntos extremos (figuras 6.24(a) y 6.24(d)), se observan los modos resonantes de la cavidad. En particular, estos hilos podrían actuar como cavidades ópticas de tipo Fabry-Pérot (FP) con modos $N=2nL/\lambda$, donde N es un número entero, n es el índice de refracción, L la longitud del resonador y λ la longitud de onda para esa modulación. Para ello, se considera que los extremos de los hilos actúan como espejos [153] debido a sus caras suficientemente poco rugosas. En cambio para los otros casos (figura 6.22(b) y 6.22(c)), estos modos no se observan. Este efecto ya ha sido observado en otros materiales como el ZnO

[154] o GaN, In_2O_3 y CdS [155]. Se explica por el hecho de que los modos resonantes quedan confinados en la guía, propagándose longitudinalmente a lo largo de la misma y por tanto, sólo pueden ser detectados en sus extremos, por donde parte de esta radiación es transmitida al exterior.

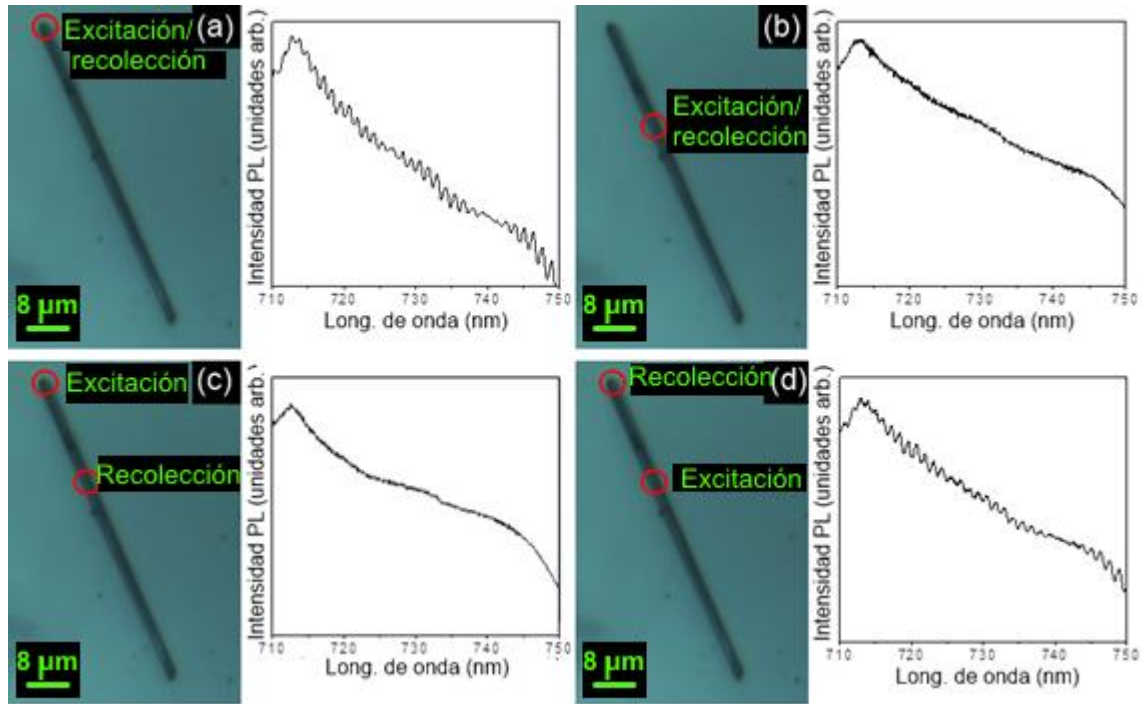


Figura 6.24. Imagen de un microhilo de $\text{Ga}_2\text{O}_3@\text{Sn, Cr}$ con diferentes configuraciones de medida de PL: (a) excitando y recogiendo la señal en la terminación del microhilo, (b) excitando y recolectando en el interior del hilo, (c) excitando en el extremo y recogiendo la señal en el interior y (d) excitando en el interior y recolectando en el extremo. Ajunta a cada figura se incluye el espectro de PL correspondiente a cada configuración.

Para esta misma microestructura se realizó un mapa de PL (figura 6.25(a)) en el que se representa la señal de PL para la longitud de onda de 731 nm, la cual coincide con el máximo de uno de los modos de resonancia. Se ve que la intensidad máxima se obtiene en los extremos, como es de esperar. En la figura 6.25(b) se representan los espectros de PL correspondientes a los puntos A, B y C, indicados en la figura 6.25(a). Se vuelve a observar que en las terminaciones del microhilo se detectan los modos resonantes característicos de la cavidad resonante.

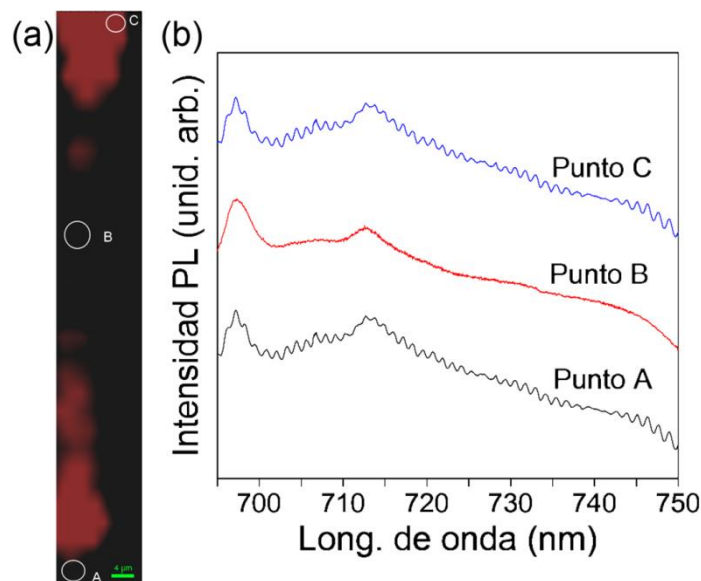


Figura 6.25. (a) Mapa de PL del mismo microhilo de Ga₂O₃:Sn, y (b) espectro PL realizados en los puntos marcados como A, B y C.

A continuación mostramos los resultados obtenidos para el caso particular de dos microhilos interconectados, figura 6.26(a). Como se muestra en detalle en el recuadro de la parte inferior derecha de esa figura, las terminaciones de los hilos no son completamente planas, sino que presentan una forma triangular. En la figura 6.26(b) se muestra la imagen de μ -PL de esta misma estructura compleja. En ella, se puede observar por los puntos de luz roja en los extremos de los dos hilos, el efecto de emisión y guiado de la luz que se produce en los mismos.

En la figura 6.26(c) se presenta el espectro de μ -PL obtenido en el extremo etiquetado como A del hilo, y que muestra la característica emisión roja del Cr en el β -Ga₂O₃. Al observar con mayor detalle este espectro, se pudo ver la forma modulada de toda esta banda de emisión, como se muestra en el detalle de la figura 6.26(c). La separación entre máximos contiguos ($\Delta\lambda$) es de 0.98 nm. En otro detalle mostrado en la misma figura se presenta la modulación observada en el punto B y se obtuvo una diferencia entre máximos, en este caso, de 1.21 nm a $\lambda=725$ nm. Los espectros de μ -PL adquiridos en cada una de las otras terminaciones muestra el mismo comportamiento modulado.

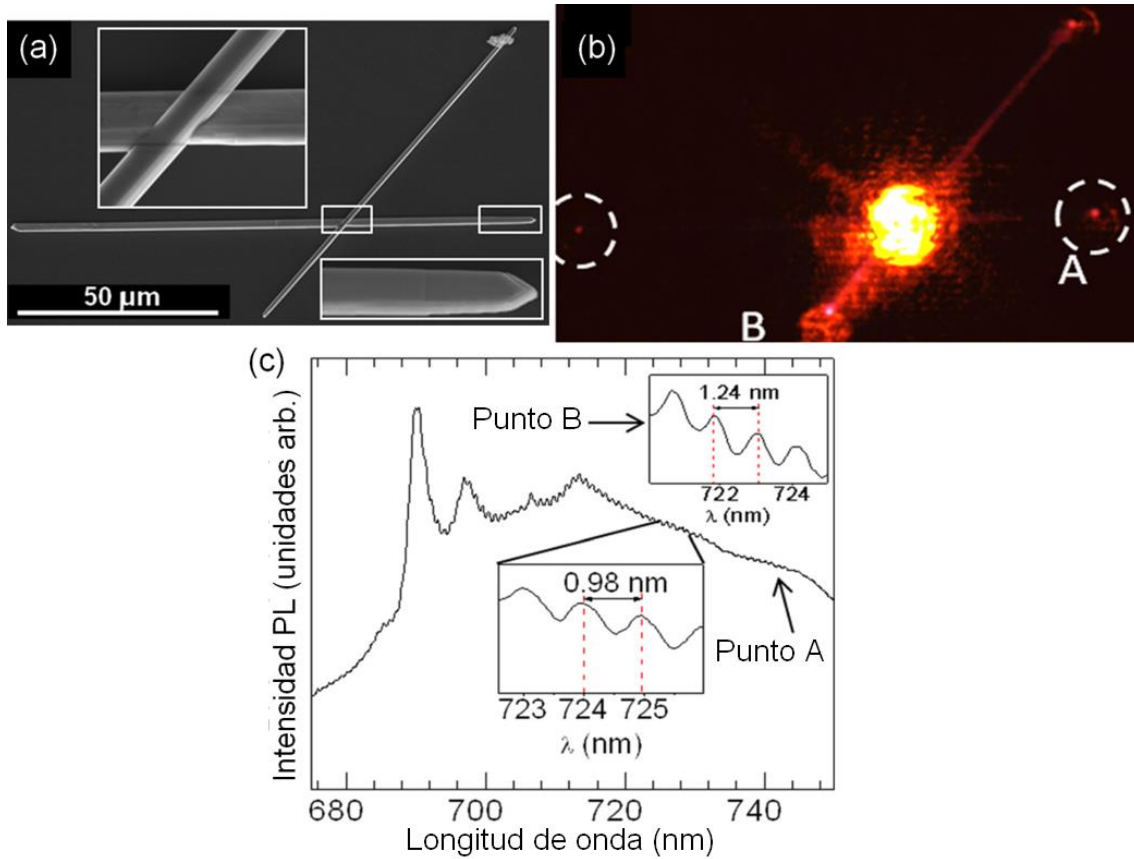


Figura 6.26. (a) Imagen de SEM de dos nanohilos dopados con Sn y Cr cruzados, (b) imagen de micro-PL de los mismos hilos bajo excitación láser en el punto de cruce, (c) espectro de PL obtenido en el punto A. En los recuadros se muestran la separación entre máximos consecutivos entorno a los 725 nm para cada cable.

Esta modulación observada no depende del punto de excitación y es característica de cada hilo. A partir de los valores $\Delta\lambda$ obtenidos de los espectros de PL, se realizó una estimación del valor de la longitud L del resonador (hilo largo de la imagen 6.26(a)). Para ello se eligieron dos modos consecutivos (por ejemplo, $\lambda_N = 725$ nm y $\lambda_{N+1} = 726$ nm) y de la literatura se obtuvo el valor de 1.91 para el índice de refracción del Ga_2O_3 [28]. Mediante la condición FP, se obtuvo un valor para la longitud L de 137 μm, que se corresponde con el valor medido mediante las imágenes SEM del microhilo.

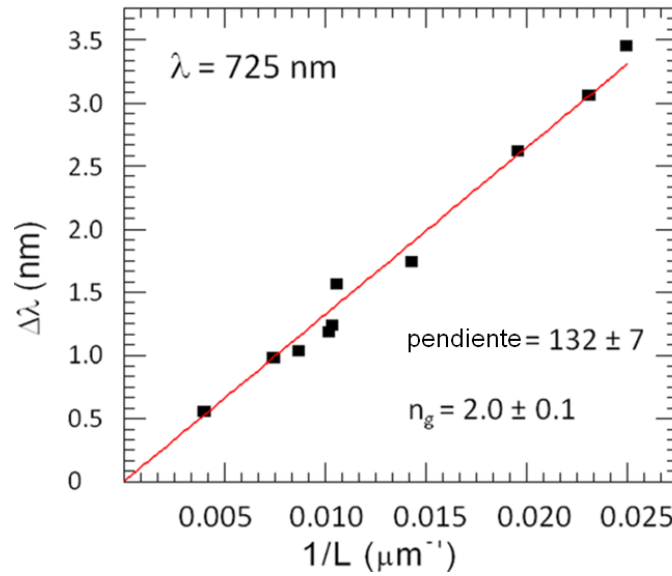


Figura 6.27. Gráfica que representa la distancia entre los modos consecutivos ($\Delta\lambda$) frente a la inversa de la longitud del nanohilo ($1/L$) para $\lambda = 725 \text{ nm}$, la cual muestra una dependencia lineal. El índice de refracción de grupo se obtiene a partir de la pendiente de la curva obtenida del ajuste lineal.

Estas mismas medidas fueron realizadas para varios hilos de diferentes longitudes para poder establecer una relación entre la longitud del resonador y la diferencia entre máximos consecutivos. En la figura 6.27 se representa $\Delta\lambda$ frente a $1/L$ y se observa una clara dependencia lineal de los datos obtenidos en diez hilos diferentes. Esta relación es característica para resonadores de tipo FP. En el caso concreto de resonancia FP, la diferencia entre dos máximos consecutivos ($\Delta\lambda$) para un resonador de longitud L se expresa mediante la ecuación:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2Ln_g} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde n_g es el índice de refracción de grupo, el cual se define como $n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}$ [152]. Mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales se obtuvo un valor para n_g de 1.99 ± 0.10 para el Ga_2O_3 . Este valor concuerda con valores experimentales previos y se ajusta al modelo de dispersión de Cauchy [153]. Este resultado apoya la hipótesis de que el tipo de modulación obtenida en estos espectros de PL se corresponde con una resonancia tipo Fabry-Pérot.

Como resultado adicional, se calcularon los valores de dos parámetros de alta importancia que evalúan las características de las microcavidades para varios de los nanohilos estudiados: los factores de calidad (Q) y fineza (F). En particular, el factor Q relaciona la energía almacenada en función de la disipada en resonador óptico, mientras que la fineza caracteriza las pérdidas en el resonador. Esta última es independiente de la longitud del mismo, mientras que la primera depende tanto de su volumen como de su longitud. Estos parámetros se definen respectivamente como:

$$Q = \frac{\lambda}{\Gamma}, \quad F = \frac{\Delta\lambda}{\Gamma} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

donde Γ es la anchura a media altura de los picos de modulación a una longitud de onda λ dada. Para varios valores de Γ , correspondientes a diferentes nanohilos estudiados, se obtuvieron unos valores de Q entre 1330 y 1500. Con ello podemos sugerir que los nanohilos de Ga_2O_3 son buenos candidatos para el almacenamiento de energía fotónica. Sin embargo, se obtuvieron valores de 2.7 ± 0.2 para la fineza F en los nanohilos estudiados, lo cual indicaría que las pérdidas se producen principalmente en los extremos de estos hilos.

El hecho de que se produzcan resonancias tipo FP en los micro- y nanohilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$, los hace unos buenos candidatos para las aplicaciones láser. La banda ancha de emisión en un amplio rango de modulaciones a distintas longitudes de onda en estas microestructuras, podría tenerse en cuenta a la hora de producir láseres sintonizables [155]. Esta banda ancha característica se produce por ser una transición asistida por fonones, generalmente presente en materiales con un alto factor de Huang-Rhys (alta probabilidad de que se produzcan transiciones vibracionales durante una transición electrónica). La luminiscencia obtenida a temperatura ambiente, a partir de micro- y nanohilos individuales presenta una emisión roja tan intensa que es visible incluso a simple vista como se muestra en la figura 6.28. Esto ocurre pese a que la concentración

de Cr es muy baja, menor que los límites de detección de las sistemas convencionales de microanálisis (~ 0.5 at. %).

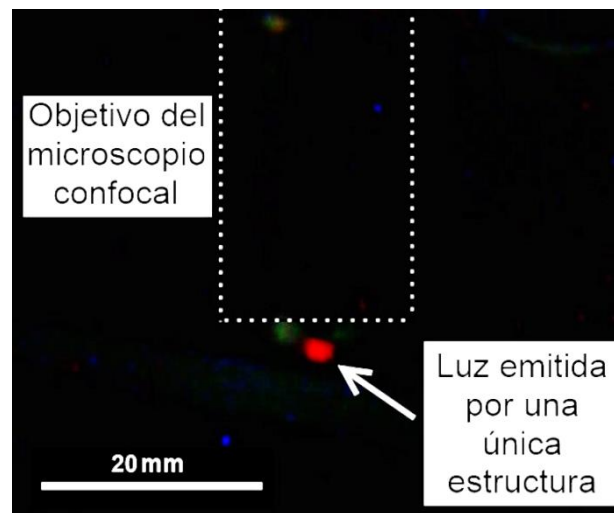


Figura 6.28. Imagen macroscópica de la luz roja emitida por una única estructura de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ al ser excitada con el láser UV y que puede observarse a simple vista.

En particular, para obtener un efecto de láser, la ganancia debe ser mayor que las pérdidas. Las pérdidas en óptica pueden deberse a diferentes factores como un bajo valor de reflectividad (R), efectos de absorción en los extremos del resonador o de difracción en las paredes laterales del mismo. Por este motivo, cabe destacar que la particular morfología que presentan los nanohilos mostrados con espesores uniformes y superficies planas, evita que se produzcan estas pérdidas ópticas, lo que favorece el confinamiento de los modos ópticos guiados. Concretamente, se ha descrito, en el caso de nanohilos con efecto láser, que debido a su menor coeficiente de reflexión, las pérdidas por reflexiones superan a las pérdidas por guiado [155].

Recientes trabajos en nanohilos de ZnO muestran una fuerte influencia de la longitud y diámetro de estos con la obtención del efecto láser. En particular, se muestra que los nanohilos muy finos, independientemente de su longitud, no son capaces de presentar este efecto láser [156]. Por lo tanto, se encontraría un cierto límite para la aplicación de nanohilos de cierto diámetro como nanoláseres. De ello, se puede deducir que las futuras líneas

de investigación del efecto láser en Ga_2O_3 deben enfocarse en mejorar el balance entre la ganancia óptica y las pérdidas en nanohilos.

6.4. Conclusiones

En este capítulo ha quedado demostrada la capacidad del Ga_2O_3 de mostrar una luminiscencia sintonizable según el dopado. Particularmente, dopando con tierras raras (Gd y Eu), así como con metales (In, Sn, Zn, Mn y Cr), se ha variado la longitud de onda de la luz emitida por las estructuras basadas en Ga_2O_3 entre el UV y el rojo, abarcando todo el rango visible. También se ha analizado la influencia que tiene la morfología en las propiedades luminiscentes de las estructuras obtenidas.

Las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado presentan dos bandas luminiscentes de emisión en el azul y en el UV, centradas en ~ 2.9 y ~ 3.3 eV respectivamente, en las que intervienen niveles donadores debidos a vacantes de oxígeno y centros aceptores, que pueden ser complejos Ga-V_O u otros defectos nativos del cristal [1-4]. Se ha comprobado que la principal diferencia entre el comportamiento emisivo de las nanoestructuras resultaba ser que los nanohilos muestran una emisión homogénea a lo largo de toda su estructura, mientras que las nanocintas presentan un contraste en la emisión de CL, asociado con variaciones en la concentración de defectos durante su crecimiento.

El estudio llevado a cabo en esta tesis doctoral de la emisión de iones de tierras raras, introducidos en los nanohilos mediante implantación iónica, es un trabajo pionero en el área. La implantación iónica requiere normalmente del uso de iones de alta energía que deben bombardear las nanoestructuras para su alojamiento definitivo en ellas. Además, como hemos mostrado en la sección 3.2.1, la implantación iónica daña la estructura cristalina, y se necesitan tratamientos térmicos para su recuperación. En el caso particular de dopado con iones ópticamente activos, dicho tratamientos son necesarios para la activación óptica de los iones. Los resultados de luminiscencia muestran que el dopado efectivo con Eu y Gd se

ha conseguido con éxito, y que presentan sus emisiones características en el rojo y ultravioleta, respectivamente, de modo muy eficiente. En el caso concreto del Eu, los espectros realizados a temperatura ambiente nos han permitido estudiar la recuperación de la calidad cristalina de los nanohilos mediante la observación del estrechamiento de los picos de luminiscencia característicos de sus transiciones intraiónicas $^5D_i - ^7F_j$ ($i = 0, 1, 2$ y $j = 0, 1, 2, 3, 4$). Se ha podido observar que las anchuras de las líneas características de emisión se ven afectadas por el entorno en el que se encuentran, por lo que según se va recuperando del dañado, estas líneas se vuelven cada vez más estrechas. También se ha observado, que las líneas de luminiscencia del Eu, y por lo tanto, los niveles de energía introducidos por esta tierra rara, muestran una mayor sensibilidad al entorno cristalino que los niveles introducidos por los iones de Gd.

Mediante el dopado del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con In, se ha observado que se introduce una nueva banda de emisión centrada en 2.7 eV que domina la luminiscencia para una concentración de In del 6% at. Esto da lugar a un desplazamiento efectivo de la longitud de onda con mayor intensidad de emisión. Dicho desplazamiento está relacionado con la proporción de In, dentro del rango estudiado.

Al dopar el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con Sn se produce un ensanchamiento de la banda de emisión características del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, mediante la introducción de una nueva banda de emisión en 2.4 eV. Al enfriar la muestra se produjo una variación en el comportamiento de la luminiscencia del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$: a temperaturas por debajo de los 100 K la emisión se correspondía con la del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sin dopar. Al dopar estas estructuras con Cr, se observa que se produce un bloqueo efectivo, tanto de las bandas características del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, como de la introducida por el Sn. En este caso y pese a estar presente en concentraciones menores que el límite de detección del sistema de EDX, se obtiene un dominio absoluto de la emisión de luminiscencia roja característica del Cr, debida a su alta eficiencia.

Tanto con espectros como imágenes de CL, se ha conseguido estudiar el comportamiento luminiscente de las heteroestructuras ramificadas y coaxiales de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. Concretamente, en el caso de heteroestructuras coaxiales en las que la señal de CL depende del potencial acelerador y es una combinación de la señal luminiscente del núcleo y del recubrimiento de la heteroestructura, se logró separar la señal procedente de cada elemento mediante las imágenes y los espectros de CL. En el caso de las heteroestructuras ramificadas, los espectros de CL con resolución espacial y las imágenes monocromáticas permitieron analizar la luminiscencia de tronco y ramas por separado.

El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Zn muestra un comportamiento bastante similar al del dopado con Sn. En este caso, se obtiene una banda ancha de emisión óptica centrada en ~ 3.0 eV, y compuesta por varias componentes, además de las propias del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Cuando se redujo la temperatura de la muestra a temperaturas por debajo de los 100 K el espectro de CL se comporta como el del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado.

Por último, la emisión UV característica del ZGO queda desactivada por la competición existente entre la emisión producida por las transiciones intraiónicas del Mn y del Cr en nanoestructuras $\text{ZMGO}:\text{Cr}$. Mediante el control de la densidad de excitación con el haz de electrones del SEM, se ha demostrado la capacidad de seleccionar la longitud de onda de emisión de estas micro- y nanoestructuras. En particular, a menor densidad de excitación, la luminiscencia del ZMGO está dominada por la emisión verde, característica del Mn^{2+} en el ZGO, mientras que a mayor densidad de excitación, domina la emisión roja característica del Cr^{3+} .

En este trabajo de tesis, también hemos demostrado y estudiado con ayuda de un microscopio confocal, el excelente comportamiento como guía de onda y resonador óptico de las micro- y nanoestructuras de Ga_2O_3 .

Se ha observado el efecto de guía de onda de la luz UV y de la característica emisión roja producida por las transiciones intraiónicas del

Cr^{3+} en la matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, tanto de nanohilos individuales simples y ramificados, como de nanohilos acoplados. Asimismo, se ha demostrado la eficacia como guías de luz UV, tanto de heteroestructuras ramificadas como de heteroestructuras coaxiales. Se ha estudiado mediante imágenes y espectros de $\mu\text{-PL}$ el confinamiento de la luz roja emitida por microhilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Cr^{3+} . La presencia de modos resonantes se estudió mediante la adquisición de esos espectros de PL en los extremos de varios hilos, demostrando que los nanohilos se comportaban como resonadores de tipo Fabry-Pérot. Del ajuste de los datos se obtuvo el valor del índice de refracción de grupo para nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Además se obtuvieron unos excelentes valores del factor de calidad Q para estos nanohilos.

Capítulo Siete

Conclusiones



7.1. Conclusiones

Este último capítulo del presente trabajo recoge las principales conclusiones obtenidas durante la investigación realizada durante la tesis doctoral.

1. Mediante la utilización del método de evaporación-solidificación (V-S) se ha obtenido una amplia variedad de morfologías de micro- y nanoestructuras β -Ga₂O₃, encontrándose las condiciones experimentales óptimas y el dopante adecuado para la obtención de una morfología determinada. La técnica de fabricación utilizada no necesita la presencia de un material catalizador externo, por lo que las estructuras obtenidas no presentan contaminación o dopado de un material no deseado. La caracterización morfológica, estructural y química se llevó a cabo mediante diferentes técnicas como XRD, SEM, EDX, EBSD, TEM, SAED, XPS y espectroscopia Raman. Todas las nanoestructuras crecidas son monocristalinas y presentan una alta calidad cristalina.
- Se han utilizado distintos precursores (Ga metálico o la propia pastilla de Ga₂O₃) para la obtención de nanoestructuras de β -Ga₂O₃ no dopadas, como nanohilos o nanocintas. Se estableció que la utilización de Ga metálico como precursor disminuye la temperatura de crecimiento y la duración de los tratamientos. Por otra parte, la

utilización de una pastilla de óxido de galio como precursor permite la obtención de microcristales con crecimiento lateral y organizado de nanohilos.

- En este trabajo de tesis, el dopado de las micro- y nanoestructuras se ha llevado a cabo bien durante su crecimiento, en un solo tratamiento, o bien posteriormente al crecimiento de estructuras no dopadas. Para el primer caso, se ha utilizado el método de difusión de los dopantes durante el crecimiento. Asimismo, se han ido adecuando los tratamientos térmicos hasta obtener una morfología característica para un dopante concreto. En el caso del $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$, la incorporación de In favorece la formación de frentes de crecimiento en los que se obtiene una mayor concentración de este dopante. Por otro lado, la presencia de Sn durante el proceso de crecimiento de Ga_2O_3 da lugar a la ramificación de los nanohilos, mediante el crecimiento epitaxial guiado por gotas de Sn o por la formación de defectos. Por último, en el caso concreto del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Zn no existen apenas trabajos en la literatura sobre crecimiento de nanoestructuras, en cambio, en este trabajo de tesis se ha observado por primera vez que la introducción en pequeñas cantidades de Zn en la matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ produce la formación de microbarras.
- Por otra parte, para dopar las nanoestructuras previamente crecidas, se ha utilizado la difusión del dopante (Cr) durante un segundo recocido o la implantación iónica (Eu o Gd). En el primer caso se ha observado que un segundo tratamiento térmico para realizar la difusión del Cr^{3+} , no produce cambios en la morfología, aunque se produce un ligero aumento de tamaño de las nanoestructuras debido a fenómenos de recrecimiento. Sin embargo, en el caso de la implantación iónica con Gd^{3+} o Eu^{3+} , aunque deja inalterada la morfología de las nanoestructuras, se produce una amorfización por daño de estructura cristalina de las mismas. En este caso, fue necesaria la utilización de recocidos térmicos posteriores para la recuperación de la calidad cristalina de las estructuras. También, por

primera vez, se ha monitorizado mediante espectroscopia Raman la recuperación de la calidad cristalina de las nanoestructuras de β -Ga₂O₃ implantadas en función de la temperatura de recocido.

- Otro resultado novedoso que presenta este trabajo de tesis es el crecimiento de gran cantidad de heteroestructuras de tipo ramificado y coaxial de Ga₂O₃ y SnO₂, utilizando el mecanismo de evaporación-solidificación y las adecuadas condiciones de crecimiento. Las heteroestructuras de Ga₂O₃/SnO₂ se han estudiado mediante EDX, CL, EBSD y espectroscopia Raman. La obtención de este tipo de arquitecturas a escala microscópica ofrece un amplio abanico de posibles aplicaciones en optoelectrónica, desde diodos a guías de ondas, por lo que el crecimiento de las mismas resulta un logro bastante destacable.
- Por último, se han encontrado las condiciones de formación de microcristales del compuesto ternario galato de zinc (ZnGa₂O₄) al utilizar una mezcla de polvos de Ga₂O₃ y ZnO como materiales precursores. Además, se ha conseguido el crecimiento jerarquizado de micro- y nanoestructuras de ZnGa₂O₄, lo cual se ve favorecido por la presencia de Mn.

Como resumen en este punto de las conclusiones, podemos decir que se ha controlado el crecimiento de nanohilos, nanocintas, nanoestructuras ramificadas y nanoestructuras jerárquicas basadas en Ga₂O₃, en las que el dopante juega un papel importante en la definición de la morfología.

2. Las propiedades eléctricas de las nanoestructuras de β -Ga₂O₃ sin dopar y dopadas con Sn, así como del cuaternario Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄, han sido estudiadas mediante las diferentes respuestas eléctricas a las variaciones de voltaje (curvas IV), campo eléctrico (emisión de campo) y luz (fotocorriente) aplicadas a los hilos.
 - Los nanohilos individuales de β -Ga₂O₃ sin dopar presentan un comportamiento óhmico, dando un valor de resistividad de $\sim 10^3$

$\Omega\cdot\text{cm}$. La introducción de Sn en los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ produce una variación de su comportamiento óhmico. En particular, los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ presentan corrientes de limitadas por carga espacial (SCLC), y un comportamiento de histéresis eléctrica. Este efecto desaparecía al codopar los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ con Cr. En el caso de las microestructuras del compuesto cuaternario $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ se ha obtenido que este material se comporta como un conductor óhmico, siendo su valor de resistividad ($\sim 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$) mayor que el obtenido para el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

- A pesar de la resistividad eléctrica, los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopados, crecidos de manera ordenada en microcristales del mismo material, presentan efecto de emisión de campo. Sin embargo, no se alcanzaron los valores necesarios para determinar los valores de campo eléctrico de encendido ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y umbral ($1 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Por otra parte, al estudiar el comportamiento de los nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con Sn como emisores de campo, se observa un aumento considerable de la densidad de corriente eléctrica para campos eléctricos menores. En particular se obtuvieron unos valores de campo de encendido y umbral menores de $0.6 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, y factores β superiores a 4000.
- También se ha llevado a cabo un estudio de la fotorrespuesta eléctrica. Se observó que los nanohilos sin dopar de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ presentan una banda de respuesta centrada en 5.1 eV, es decir, en el UV lejano. Este resultado presenta a las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, son buenas candidatas para aplicaciones en el desarrollo de dispositivos tales como sensores de luz UV que sean transparentes a la luz visible. Como resultado original de este trabajo de tesis, se ha estudiado la dependencia de la fotorrespuesta con la frecuencia de los pulsos de excitación, obteniéndose que se puede cubrir el rango de energías de entre 4 y 6 eV. En lo referente a la fotorrespuesta de nanohilos individuales de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, se obtuvo una mayor intensidad de la respuesta y un mayor rango de detección a menores energías, a menores voltajes de polarización, en comparación con el

caso de nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopado. Por último, se han estudiado las transiciones intraiónicas del Mn^{2+} en las microestructuras $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ que tienen lugar en la región situada entre 300 y 450 nm.

3. El estudio de la luminiscencia de las micro- y nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, se ha realizado mediante las técnicas de catodoluminiscencia (CL) en un SEM y fotoluminiscencia (PL), mediante análisis espectral y en la mayoría de situaciones con resolución espacial. Esto nos ha permitido identificar las variaciones introducidas por los distintos dopantes en las propiedades ópticas de las micro- y nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.
 - En particular, se ha estudiado de manera comparativa la luminiscencia de diferentes tipos de nanoestructuras, como nanohilos y nanocintas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopadas. Los espectros de CL presentan dos bandas luminiscentes de emisión, en el azul y en el UV, centradas en 2.9 y 3.3 eV respectivamente. El origen de estas bandas se ha atribuido a los defectos nativos del material, principalmente vacantes de oxígeno y complejos con otros defectos puntuales. En los nanohilos la distribución de defectos es homogénea como muestran las imágenes de CL, mientras que en las nanocintas las imágenes de CL presentan un contraste, que se ha asociado con variaciones de la concentración de vacantes de oxígeno.
 - Como se ha indicado en el punto 1 de estas conclusiones, en este trabajo de tesis se ha conseguido dopar de modo eficiente nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con iones de tierras raras (Eu^{3+} , Gd^{3+}) utilizando la implantación iónica. Mediante posteriores tratamientos térmicos de tipo RTA hemos conseguido reconstruir el dañado cristalino producido por el bombardeo de iones y activar la luminiscencia del ion de tierra rara. La recuperación del daño cristalino se ha podido correlacionar con la evolución de los espectros de CL de los nanohilos dopados con Eu^{3+} , a través de las transiciones intraiónicas $^5\text{D}_i - ^7\text{F}_j$ entre 550 y 750 nm.

En cambio, el análisis de la luminiscencia en el caso de nanoestructuras implantadas con Gd^{3+} muestra que la luminiscencia UV centrada en torno a los 315 nm y que se asocia con transiciones intraiónicas ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ características del Gd^{3+} no es tan sensible al desorden cristalino de la matriz que las líneas del Eu^{3+} , ya que las líneas del Gd^{3+} se resuelven desde temperaturas de recocido a 700 °C.

- La luminiscencia de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:In}$ muestra que el dopado con In introduce una nueva banda de emisión entorno a los 2.7 eV. Esta emisión se hace más intensa cuanto mayor es la concentración de In. En nuestro caso, la concentración de In detectada mediante EDX, aumenta del 1 al 6 % a medida que nos acercamos a los bordes de las estructuras. Esto produce un desplazamiento efectivo del máximo de emisión hacia longitudes de onda mayores, en comparación con nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ no dopadas.
- Los resultados de CL, presentados en este trabajo, indican que al dopar el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con Sn se induce un ensanchamiento de la banda de emisión característica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ debido a la introducción de una nueva banda de emisión centrada en 2.4 eV. El codopado de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ con Cr produce un bloqueo de la luminiscencia característica de estas nanoestructuras, con lo que la luminiscencia dominante es la emisión roja de 690 nm del Cr. La alta eficiencia óptica del Cr^{3+} en $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ hace que su emisión roja domine sobre otras emisiones aunque las concentraciones de Cr en los nanohilos sean bajas.
- La luminiscencia del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopado con Zn muestra una banda de emisión ancha centrada en 3.0 eV. Esta banda se compone de varias componentes debidas a la emisión del propio $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y de las nuevas bandas introducidas por el Zn en 2.4, 2.6, y 2.9 eV.
- En este trabajo de tesis también se presenta el estudio del comportamiento óptico del compuesto de galato de zinc (ZnGa_2O_4). Se ha demostrado que el codopado del ZnGa_2O_4 con Mn y Cr, permite la obtención de nanoestructuras con emisión de luz en todo el espectro

visible, desde el UV debido a su banda de defectos intrínsecos, pasando por la emisión verde característica del Mn^{2+} , hasta la emisión roja del Cr^{3+} . Además, los resultados presentados en esta tesis muestran que la luminiscencia de estas microestructuras de ZnGa_2O_4 codopadas con Mn y Cr es fácilmente sintonizable mediante la variación de la densidad de excitación. En particular, a bajas densidades de excitación la emisión verde, característica del Mn^{2+} , es la emisión dominante. En cambio, a altas densidades de excitación, la emisión roja característica del Cr^{3+} , domina el espectro de luminiscencia.

- Se ha estudiado por primera vez la luminiscencia de heteroestructuras coaxiales y ramificadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, utilizando espectros de CL con resolución espacial e imágenes de CL, tanto pancromáticas como monocromáticas. Mediante los espectros de CL en el caso de las heteroestructuras ramificadas, se analizó la luminiscencia por separado del tronco compuesto por $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, cuya emisión ya era conocida, y la luminiscencia de las ramas de SnO_2 . En particular, el SnO_2 muestra una banda de emisión naranja-roja centrada en los 690 nm (1.80 eV), lo cual nos permitió analizar con imágenes de CL monocromáticas la luminiscencia del tronco y ramas por separado, de las heteroestructuras ramificadas y coaxiales. En el caso de heteroestructuras coaxiales, la señal de luminiscencia es una combinación de la señal de luminiscencia del tronco y del recubrimiento de la heteroestructura, pero mediante imágenes monocromáticas de CL se ha logrado separar la señal procedente de cada constituyente de la heteroestructura.
- En este trabajo de tesis se muestra el primer estudio del efecto de guía de onda luz UV y roja realizado en heteroestructuras de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ y nanohilos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados con Cr. La luz UV provenía de un láser de He-Ne de 325 nm y la luz roja de la emisión característica del Cr^{3+} en la matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Gracias a la alta calidad cristalina y la superficie plana de las estructuras crecidas

durante este trabajo de tesis, se producen pocas pérdidas en la reflexión de la luz en las paredes de la estructura.

El análisis de μ -PL realizado en varios hilos de β -Ga₂O₃:Cr de distinta longitud ha mostrado que además del efecto de guía de onda, son capaces de cierto confinamiento óptico ya que presentan resonancias en el espectro de luminiscencia. La dependencia de la separación entre máximos de longitud de onda en función de la inversa de la longitud de los hilos nos permitió confirmar que se trata de resonancias ópticas de tipo Fabry-Pérot. Hemos demostrado la fabricación de microcavidades ópticas resonantes basadas en β -Ga₂O₃:Cr, y nuestros resultados demuestran que estos resonadores presentan un excelente valor para el factor de calidad Q , que confirman que las pérdidas ópticas en las paredes laterales de los nanohilos son pequeñas.

En resumen, este trabajo de tesis presenta un estudio completo de las propiedades físicas de micro- y nanoestructuras basadas en β -Ga₂O₃. La caracterización morfológica detallada, y el estudio de sus propiedades eléctricas y ópticas, han dado lugar a numerosos y novedosos resultados, que nos permiten proponer a este óxido como un excelente candidato en diferentes dispositivos optoelectrónicos basados en nanoestructuras.

7.2. Conclusions

The last chapter of this PhD thesis presents the main conclusions drawn from the results obtained in the course of the PhD work.

1. A wide variety of β -Ga₂O₃ morphologies (micro- and nanostructured) has been obtained by a thermal evaporation method through the vapour-solid (VS) mechanism. The optimal experimental conditions for each dopant element have been obtained to achieve a particular shape of micro- and nanostructures. In addition, the fabrication method has been carried out without the presence of an external catalyst agent. XRD, SEM, EDX, EBSD, TEM, SAED, XPS, and Raman Spectroscopy have been performed

for morphological, structural, and chemical characterization. All the obtained nanostructures are single crystals and exhibit a high crystalline quality.

- Ga metal or Ga_2O_3 powders have been used for the growth of the undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures, such as nanowires or nanoribbons. When Ga metal is used as source material, the growth temperature and the treatment time are reduced. On other hand, microcrystals with lateral and organized growth of nanowires from their surfaces have been obtained only when Ga_2O_3 pellet acts as precursor material.
- The doping of micro- and nanostructures has been carried out during their growth (in a one-step treatment) or under another treatment of undoped structures in the presence of the desired impurities. In, Sn and Zn doped structures have been obtained in a single step process, and each impurity leads to a featured morphology. Indium doping favours the formation of belts with zig-zagged lateral profiles, which accumulate a higher In concentration than in the inner of the nanostructures. However, the presence of Sn during the growth favours the development of branched nanowires. The origin of the branches may be due to a partial segregation of Sn impurities, which eventually form droplets at the edges of the wires and become nucleation points for the new branches. Finally, a few works exist in the literature about Zn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures. In this PhD thesis we have found that the presence of Zn leads to the growth of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microrods.
- Alternatively, the diffusion of Cr impurities in a second thermal treatment and the ion implantation of Eu^{3+} or Gd^{3+} ions have been performed to achieve effective doping of the undoped previously grown nanostructures. The Cr diffusion provides no significant morphological changes, but a slight broadening of the nanostructures due to some re-growth effect. On the other hand, the Gd^{3+} or Eu^{3+} implantation process provokes some kind of amorphization of the

nanowires because of the ions impact into the lattice. In order to recover the crystalline quality, rapid thermal annealing (RTA) treatments were carried out at several temperatures for short times. In this PhD thesis, in a novel work, we have monitored lattice recovery progress by Raman spectroscopy as a function of the annealing temperature.

- The growth of core-shell ($\text{SnO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$) wires and heterostructures formed by the crossing of SnO_2 and Ga_2O_3 wires by thermal evaporation methods is presented in this PhD thesis as a novel result. These heterostructures have been analysed by EDX, EBSD, and Raman spectroscopy. The control on the heterostructures growth paves the way to novel architectures in optoelectronic devices, from diodes to waveguiding.
- Finally, in this PhD thesis zinc gallate (ZnGa_2O_4) microcrystals, using a $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ powders mixture as precursor, has been grown and characterized. In this case, the addition of Mn impurities provides a great number of hierarchical micro and nanostructures.

In summary, the growth of Ga_2O_3 -based nanostructures has been studied, showing the key role that dopant impurities plays in the final shape of the obtained micro- and nanostructures.

2. Electrical properties of undoped and Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires, and also $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ microstructures have been analysed by means of the electrical output under the applied voltage (IV curves), applied electric field (field emission current), and light irradiation (photocurrent).
 - Single undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires show an ohmic behaviour with a resistivity value close to $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$. Another novel result is the space-charged-limited current (SCLC) effect and electrical hysteresis provided by the presence of Sn in the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires. However, Cr codoping has been observed that removes that behaviour shown by the Sn-doped nanowires. Finally, single $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ microstructures show an ohmic behaviour with a resistivity value

closed to $10^6 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$. This value obtained is higher than the one obtained for single undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires.

- In spite of the rather high resistivity of undoped nanowires, certain field emission current can be measured when they the nanowires are aligned. However, the current density values obtained are not enough to reach the turn-on ($1 \text{ } \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) density current and a threshold ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) electric field. In addition, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ nanowires improves their behaviour of field emission. Values for turn-on and threshold electric field below to $0.6 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, and β -factor values higher than 4000 were obtained.

Electrical photoresponse of single undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires shows a band centred at 5.1 eV, in the deep-UV spectral region. This result concludes that undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires are good candidates for UV sensors. A novel goal shown in this PhD thesis is the frequency-dependence observed for single undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires to light pulse into the range from 4 eV to 6 eV. Single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ nanowires show a higher light detection range to smaller energy values, showing an increment of photoresponse intensity to smaller bias voltages, in comparison with single undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires.

- Photocurrent measurements allow studying Mn^{2+} intraionic transitions into the range from 300 nm to 450 nm.

3. The luminescence of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ micro and nanostructures has been studied by means of the cathodoluminescence (CL) in a SEM and photoluminescence (PL), using spectral and imaging analysis. These methods have been used in order to identify the variations of the optical properties introduced by different dopant elements into the different $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ micro and nanostructures that are subject of this work.

- The luminescence of undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires and nanoribbons has been studied in this PhD thesis. CL spectra usually show two luminescent bands: the UV band and the blue one centred at 3.3 eV and 2.9 eV, respectively. These bands come from the presence of

native defects in the crystal, mainly related to oxygen vacancies. CL images of undoped β -Ga₂O₃ nanowires show no contrast, which is an indicator of the homogeneous distribution of native defects, while CL images of nanoribbons show a CL contrast, which has been associated to variations in oxygen concentrations.

- An efficient doping with rare earth (Eu³⁺, Gd³⁺) ions using ion implantation has been demonstrated in this PhD thesis. Crystalline lattice recovery and the optical activation of rare earth ions have been achieved through RTA treatments. The evolution of the CL spectra of Eu implanted β -Ga₂O₃ nanowires has been studied as a function of the annealing temperature and correlated with the crystallinity recovery. In particular, efficient red emission due to the ⁵D_i-⁷F_j intraionic transitions of Eu³⁺ ions has been observed into the range from 550 nm to 750 nm, and the line profile could be used as a tester for the crystalline quality. The optical analysis of Gd implanted β -Ga₂O₃ nanowires only shows an UV peak centred at 315 nm, related to the ⁶P_{7/2}-⁸S_{7/2} intraionic transition of Gd³⁺ ions. The obtained results show that Gd³⁺ intraionic transitions are less sensitive than Eu³⁺ ones to the lattice disorder.
- The incorporation of In into the β -Ga₂O₃ host shows a new CL band centred at 2.7 eV. Our results show that as the In concentration increases, there is an enhancement of the CL intensity of this band. The EDX results revealed a gradient in the In concentration from 1 % at. to 6 %at., as we move from the inner to the outer part of the nanostructures. This variation in the In content is reflected as well in the CL spectra, which are red-shifted in comparison with undoped β -Ga₂O₃ nanostructures.
- Sn doping of β -Ga₂O₃ nanostructures induces a wider luminescence band in comparison with the characteristic undoped β -Ga₂O₃ luminescence bands. This suggests the introduction of a new band centred at 2.4 eV. Cr doping of β -Ga₂O₃:Sn nanostructures induces a quenching of native defect related luminescence bands and the main

emission is the Cr^{3+} characteristic red emission centred at 690 nm, even though the concentration of Cr^{3+} ions into $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wires is very low.

- The luminescence of Zn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ exhibits a wide band centred at 3.0 eV. This is a composed band with several components that comes from the characteristic undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ luminescence bands, and the new luminescence bands centred at 2.4, 2.6 and 2.9 eV, originated by the presence of Zn into $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ host.
- The luminescence of zinc gallate (ZnGa_2O_4) microrods has also been studied in this PhD thesis. Cr and Mn codoped ZnGa_2O_4 microstructures are able to emit light over all the visible spectrum: UV light coming from the native defects of the ZnGa_2O_4 host; green emission due to the presence of Mn^{2+} ions; and finally, the characteristic red emission from Cr^{3+} ions. The results presented in this PhD thesis demonstrated that it is possible to select a emission wavelength according to the variation of the electronic excitation density. In particular, the Mn^{2+} characteristic green emission is dominant to lower electronic excitation density. However, Cr^{3+} red emission dominates the luminescence spectra to higher electronic excitation density.
- This PhD thesis presents the first luminescence studies of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ coaxial and crossed heterostructures through spatially resolved CL spectra and panchromatic and monochromatic CL images. An orange-red band centred at 690 nm (1.80 eV) is observed for SnO_2 as well as the characteristic luminescence of Ga_2O_3 in the blue-UV region. The cathodoluminescence signal has enabled us to separate the luminescence of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ trunk from SnO_2 branches, their individually study and to resolve the coaxial trunk of some of the heterostructures. With the aid of the monochromatic CL images we have been able to identify luminescence from the Ga_2O_3 core and the SnO_2 shell in the main trunks.

- Another novel and original work presented in this PhD thesis has been the study of the behaviour of UV and red light waveguiding for Ga₂O₃/SnO₂ heterostructures and Cr doped β -Ga₂O₃ nanowires. The propagation of the UV light of a He-Cd laser (325 nm) and of the red luminescence from Cr³⁺ ions through Ga₂O₃ nanowires has been studied in a confocal microscope. Red light confinement due to few losses from the light reflections at the ends of the structure has been observed for the first time. This is due to the high crystalline quality and the smooth surface of the β -Ga₂O₃ nanostructures. In addition, the μ -PL spectra revealed the presence of optical resonances within the red band. This fact has been observed in several microstructures, where the separation between wavelength maxima is correlated to the wire length following the Fabry-Perot resonant condition. The growth of Ga₂O₃-based optical resonant microcavities and their excellent Q-factor values are presented into this PhD thesis, confirming low optical losses through the ends of the β -Ga₂O₃ nanowires.

In summary, this PhD thesis presents an exhaustive study of the physical properties of β -Ga₂O₃-based micro- and nanostructures linked to their morphological characterization. The promising electrical and optical properties of these Ga₂O₃ based microstructures allows us to suggest that β -Ga₂O₃ is a good candidate for many future nanostructures-based optoelectronic devices.



Referencias

- [1] J. T. Lue; *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. **X**: 1-46 (2004)
- [2] L. Vayssieres, and A. Manthiram; *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Vol. **VIII**: 147-166 (2004)
- [3] Z. L. Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, chapter 1, 1-11 (edited by Z. L. Wang) (2000)
- [4] R. Bogue, *Assembly Automation*, **32**, 1, 3 – 7, (2012)
- [5] A. Stadler, *Materials*, **5**, 661-683 (2012)
- [6] B. G. Lewis and D. C. Paine, *MRS Bulletin*, **25**, 8, 22 – 27 (2000)
- [7] A. Facchetti, and T. J. Marks, (editors) *Front Matter, in Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2010)
- [8] Prof. S. H. Koc (editor) *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices*, ISBN 978-953-307-273-9, Publisher InTech (2011)
- [9] N. Da, M. Peng, S. Krolikowski, and L. Wondraczek; *Optics Express*, **18**, 3, 2549-2557 (2010)
- [10] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawaa, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **64**, 115-134 (2000)

- [11] T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, and D. Golberg, *Sensors*, **9**, 6504-6529 (2009)
- [12] X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. Ye and D. Golberg, *J. Mater. Chem.*, **18**, 509-522 (2008)
- [13] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes and A. Romano-Rodriguez, *Progress in Materials Science*, **55**, 563-627 (2010)
- [14] S. V. N. T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, and S. Seal, *Progress in Materials Science*, **52**, 699 (2007)
- [15] Y. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, *et al.*, *Advanced Materials*, **15**, 353 (2003)
- [16] N. Wang, Y. Cai and R. Q. Zhang, *Materials Science and Engineering R*, **60**, 1-51 (2008)
- [17] J.C. Lu, P. Chang, and Z. Fan; *Mater. Sci. Eng. Rep.*, **52**, 49 (2006)
- [18] Y. Wang, L. Hou, X. Qin, S. Ma, B. Zhang, H. Gou and F. Gao; *J. Phys. Chem. C*, **111** (47), 17506-17511 (2007).
- [19] S. Sharma, and M. K. Sunkara; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12288-12293 (2002).
- [20] S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **33**, 676 (1970)
- [21] M. Yamaga, E. G. Villora, K. Shimamura, N. Ichinose and M. Honda, *Physical Review B*, **68**, 155207 (2003)
- [22] L. Binet, and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1241 (1998)
- [23] C.-C. Huang, C.-S. Yeh, and C.-J. Ho, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (16), 4940-4945 (2004)
- [24] Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Adv. Mater.*, **12**, 10, 746 (2000)

-
- [25] U. M. Graham, S. Sharma, M. K. Sunkara and B. H. Davis, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 576 (2003)
- [26] K. W. Chang, and J. J. Wu, *Adv. Mater.*, **16**, 545 (2004)
- [27] V. M. Kalygina, A. N. Zarubin, V. A. Novikov, Yu. S. Petrova, O. P. Tolbanov, A. V. Tyazhev, S. Yu. Tsupiy, and T. M. Yaskevich, *Semiconductors*, **47**, 5, 612-618 (2013)
- [28] M. Rebien, W. Henrion, M. Hong and J.P. Mannaerts, and M. Fleischer, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2, 250 (2002)
- [29] E. Nogales, B. Méndez, and J. Piqueras, *Ultramicroscopy*, **111** 1037 (2011)
- [30] E. Nogales, J. A. García, B. Méndez, and J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 133108 (2007)
- [31] M. Fleischer, and H. Meixner, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **4**, 3-4, 437-441 (1991)
- [32] Y. Li, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Galatsis, and K. Kalantar-zadeh, *Sensores and Actuators B: Chemical*, **93**, 1-3, 431-434 (2003)
- [33] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 3 (2007)
- [34] P. Feng, J. Y. Zhang, Q. H. Li and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 15, 153107 (2006)
- [35] T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, *Journal of Luminescence*, **87-89**, 1183 (2000)
- [36] H. H. Tippins, *Physical Review*, **137**, 3 (1965)
- [37] S. C. Vanithakumari, and K. K. Nanda, *Adv. Mater.*, **21**, 1 (2009)

- [38] W. C. Herbert, H. B. Minnier, and J. J. Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, **116**, 7, 1019 (1969)
- [39] Chapter 1: Vapor–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Nanowires Heon-Jin Choi G.-C. Yi (ed.), *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*
- [40] R. A. Levy, *Microelectronic Materials and Processes*, Kluwer Academic, pp. 6–7, ISBN 0-7923-0154-4 (1989)
- [41] L. N. Large, *Contemporary Physics*, **10**, 3, 277 (1969)
- [42] M. Knoll, and E. Ruska, *Das Elektronenmikroskop (The Electron Microscope)* Z. Physik, **78**, 318-339 (1932), submitted 16 June 1932
- [43] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, *Scanning*, **29**, 92–101 (2007)
- [44] B. G. Yacobi, and D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York (1990)
- [45] K. Z. Baba-Kishi, *Journal of Material Science*, **37**, 1715-1746 (2002)
- [46] *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and applications*, Bernhard Schrader (editor)
- [47] T. H. Gfoener, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*, in Encyclopedia of Analytical Chemistry (edited by R. A. Meyers), pp. 9209-9231, © John Wiley Sons Ltd., Chichester (2000)
- [48] C.S. Fadley, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **178-179**, 2 (2010)
- [49] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (edited by G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer Corporation, USA (1979)
- [50] W. Smith, *Nature*, **7**, 303 (1873)

-
- [51] E. S. Comfort, D. A. Jones, A. Malapanis, Z. R. Robinson, M. T. Fishman, and J. U. Lee, *Physical Review B*, **83**, 081401(R) (2011)
- [52] P. Gold, M. Gschrey, C. Schneider, S. Hoffing, A. Forchel, M. Kamp, and S. Reitzenstein, *Physical Review B*, **86**, 161301(R) (2012)
- [53] A. Erlacher, M. Ambrico, V. Capozzi, V. Augelli, H. Jaeger, and B. Ullrich, *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 1322 (2004)
- [54] T. Saito, *Spectral Properties of Semiconductor Photodiodes*, in Advances in Photodiodes (edited by G. F. Dalla Betta), ISBN: 978-953-307-163-3, InTech, (2011)
- [55] G. Fursey, *Field Emission in Vacuum Microelectronics*, Kluwer/Plenum Publishers, New York (2005)
- [56] D. S. Joag, M. A. More, and F. J. Sheini, *Field Emission from Nanowires*, in *Nanowires - Implementations and Applications* (edited by A. Hashim), ISBN: 978-953-307-318-7, InTech, (2011)
- [57] D. Miller, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, **33**, 299 (2002)
- [58] NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1., Alexander V. Naumkin, Anna Kraust-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell (<http://srdata.nist.gov/xps>)
- [59] S.C. Ghosh, M.C. Biesinger, R.R. LPierre, and P. Kruse, *J. Appl. Phys.*, **101**, 114322 (2007)
- [60] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani and M. Gendry, *Phys. Rev. B*, **49**, 11159 (1994)
- [61] M. F. Al-Kuhaili, C. S. Lee, and S. T. Lee, *App. Phys. Lett.*, **83**, 4533 (2003)

- [62] Y. Li, Liu, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Superlattices Microstructu.*, **46**, 585 (2009)
- [63] D. Dohy, G. Lucazeau, and A. Revcolevschi, *J. Solid State Chem.*, **45**, 180 (1997)
- [64] Z. L. Wang, R. Yang, J. Zhou, Y. Qin, C. Xu, Y. Hu, and S. Xu, *Mater. Sci. Eng. Rep.*, **70** (3–6), 320 (2010)
- [65] S. Geburt, D. Stichtenoth, S. Müller, W. Dewald, C. Ronning, J. Wang, Y. Jiao, Y. Y. Rao, S. K. Hark, and Q. Li, *Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 244 (2008)
- [66] V. D. Zhuravlev, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, **71**, 5, 681 (2007)
- [67] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, and P. Toulhoat, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **150** (2006)
- [68] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press, Cambridge.
- [69] G. Gouadec and P. Colombam, *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **53**, 1 (2007)
- [70] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler, SRIM 2008 – The Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM Co., Chester, <http://www.srim.org/>
- [71] H. W. Kim, and S. H. Shim, *Thin solid Films*, **515**, 5158 (2007)
- [72] R. Jalilian, *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 393 (2006)
- [73] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiieand and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 201914 (2008)

-
- [74] D. D. Edwards, P. E. Folkins, and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 253 (1997)
- [75] M. A. Blanco, M. B. Sahariah, H. Jiangm A. Constales, and R. Pandey, *Phys. Rev. B*, **71**, 184103 (2005)
- [76] Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato, Y. F. Zhang, and X. Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2267 (2002)
- [77] R. Rao, A. M. Rao, B. Xu, J. Dong, S. Sharma, and M. K. Sunkara, *J. Appl. Phys.*, **98**, 094312 (2005)
- [78] Y. Zhao, and R. L. Frost, *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 1494 (2008)
- [79] C. Vigreux, L. Binet, and D. Gourier, *J. Solid State Chem.*, **157**, 94 (2001)
- [80] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramoto, T. Masni, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys Lett.*, **100**, 013504-1 (2001)
- [81] P. Hidalgo, B. Mendez, and J. Piqueras, *Nanotechnology*, **19**, 455705-1 (2008)
- [82] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber, *J. Thin Solid Films*, **490**, 36–42 (2005)
- [83] W. H. Weber and R. Merlin (Eds.), *Raman Scattering in Materials Science*, Springer: New York, (2010)
- [84] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3 (2001)
- [85] D. Aldakov, A. Lefrançois, and P. Reiss, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 3756 (2013)
- [86] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, and C. M. Lieber, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 1247 (2004)

- [87] S.H. Sun, G.W. Meng, G.X. Zhang, T. Gao, B.Y. Geng, L.D. Zhang, and J. Zuo, *Chemical Physics Letters*, **376**, 103 (2003)
- [88] M. L. Cohen, and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of semiconductors*, edited by M. Ca, Springer Series in Solid-State Sciences 75 New York (1989)
- [89] B. Bouhafs, H. Aorag, M. Ferhat, A. Zaoui, and M. Certier, *J. Appl. Phys.*, **82**, 4923 (1997)
- [90] K. H. Hsu, M. R. Yang, and K. S. Chen, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **9**, 283 (1998)
- [91] G. G. P. van Gorkom, J. H. Haanstra, and H. v. d. Boom, *J. Raman Spectroscopy*, **1**, 513 (1973)
- [92] S. Y. Bae, H. W. Seo, C. W. Na and J. Park, *Chem. Commun.*, **1834** (2004)
- [93] L. Xu, Y. Su, Q. Zhou, S. Li, Y. Chen, and Y. Feng, *Crystal Growth & Design.*, **7**, 4, 810 (2007)
- [94] Y. J. Li, M. Y. Lu, C. W. Wang, K. M. Li, and L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 143102 (2006)
- [95] J. G. Wen, J. Y. Lao, D. Z. Wang, T. M. Kyaw, Y. L. Foo, and Z. F. Ren, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 717 (2003)
- [96] Jin Young Lee, Dae Sung Kim, Chan Woong Na, and Jeunghye Park, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12207 (2007)
- [97] S. Hernández, R. Cuscó, D. Pastor, L. Artús, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, I. M. Watson, Y. Nanishi and E. Calleja, *J. Appl. Phys.*, **98**, 013511 (2005)
- [98] S. Y. Hu, Y. C. Lee, Z. C. Feng, and Y. H. Weng, *J. Appl. Phys.*, **112**, 063111 (2012)

-
- [99] J. E. Medvedeva, and C. L. Hettiarachchi, *Phys. Rev. B*, **81**, 125116 (2010)
- [100] J. Xing, E. Guo, K.-J. Jin, H. Lu, J. Wen, and G. Yang, *Optics Letters*, **34**, 11 (2009)
- [101] M. Passlack, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, G. J. Zydzix, M. Hong, J. P. Mannaerts, R. L. Opila, and R. J. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 20, 2715 (1994)
- [102] V. Bondar, *Materials Science and Engineering B*, **69-70**, 510 (2000)
- [103] Y. Huang, Z. Wang, Q. Wang, C. Gu, C. Tang, Y. Bando, and D. Goldberg., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1980 (2009)
- [104] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazon, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3561 (1997)
- [105] S. Sohn and Y. S. Han, *Chapter 9: Transparent Conductive Oxides for Organic Light Emissive Devices*, from *Organic Light Emitting Diode-Material, Process and Devices* (edited by S. H. Ko), INTECH, New York (2011)
- [106] Z.-M.Liao, Z.-K. Lv, Y.-B. Zhou, J. Xu, J.-M. Zhang, and D.-P. Yu, *Nanotechnology*, **19**, 335204 (2008)
- [107] A. A. Talin, F. Léonard, A. M. Katzenmeyer, B. S. Swartzentruber, S. T. Picraux, M. E. Toimil-Molares, J. G. Cederberg, X. Wang, S. D. Hersee, and A. Rishinaramangalum, *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 024015 (2010)
- [108] X.-G. Zhang, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 266602 (2012)
- [109] Z. Y. Zhang, C. H. Jin, X. L. Liang, Q. Chen, and L.-M. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 0773102 (2006)

- [110] M.-H. Ham, J.-H. Choi, W. Hwang, C. Park, W.-Y. Lee, and J.-M. Myoung, *Nanotechnology*, **17**, 2203 (2006)
- [111] Y. Zeigler, and D. Fischer, *Proceedings of the 49th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, **609** (2006)
- [112] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, and D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 416 (2000)
- [113] C. Cao, Z.Chen, X. An, and H. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 95 (2008)
- [114] Y. Bayam, V. J. Logeeswaran, A. M. Katzenmeyer, R. J. Chacon, M. C. Wong, C. E. Hunt, and M. Saif Islam, *Proceedings 8th IEEE Conference on Nanotechnology* (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2008), 573–575
- [115] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto, *Surf. Coat. Technol.*, **108–109**, 583 (1998)
- [116] J. Robertson, and B. Falabretti, *Mater. Sci. Eng. B*, **135**, 267 (2006)
- [117] J. Lin, Y. Huang, Y. Bando, C. Yang, C. Li, and D. Goldberg, *ACS Nano.*, **4**, 2452 (2010)
- [118] J. Zhan, Y. Bando, J. Hu, Y. Li, and D. Goldberg, *Chem. Mater.*, **16**, 5158 (2004)
- [119] D. Y. Zhong, G. Y. Zhang, S. Liu, T. Sakurai, and E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 506 (2002)
- [120] J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll, C. and Klinke, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 197602 (2002)
- [121] X. Wang, J. Zhou, C. Lao, J. Song, N. Xu, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **19**, 1627 (2007)
- [122] J. Liu, X. Sun, L. C. Kimerling, and J. Michel, *Optics letters*, **34**, 11 (2009)

-
- [123] L. Li, E. Auer, M. Liao, X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, A. Lugstein, Y. Koide, Y. Bando, and D. Golberg, D., *Nanoscale*, **3**, 1120 (2011)
- [124] G. Blasse, and A. Bril, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 707 (1970)
- [125] T. Harwing, F. Kellendonk, and S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 675 (1978)
- [126] E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, Y. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202120 (2008)
- [127] S. I. Maximenko, L. Mazeina, Y. N. Picard, J. A. Freitas Jr, V. M. Bermudez, and S. M. Prokes, *Nanoletters*, **9**, 9, 3245 (2009)
- [128] J. Zhang, C. Xia, Q. Deng, W. Xu, H. Shi, F. Wu, and J. Xu, *Physics and Chemistry of Solids* **67** 8 1656 (2006)
- [129] M. Yu, J. Lin, Y. H. Zhou, and S. B. Wang, *Materials Letters*, **56**, 1007 (2002)
- [130] O. M. Bourdun, V. G. Bihday, and I. Y. Kukharsakyy, *J. Appl. Spectroscopy*, **80**, 5, 721 (2013)
- [131] N. F. Santos, A. J. S. Fernandes, L. C. Alves, N. A Sobolev, E. Alves, K. Lorenz, F. M. Costa, and T. Monteiro, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **306**, 195 (2013)
- [132] B. Henderson, and G. F. Imbrusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon: Oxford, 1989.
- [133] S. Lal, S. Link and N. J. Halas, *Nature photonics*, **1** (2007)
- [134] M. R. Lorenz, J. F. Woods, and R. J. Gambino, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 403 (1967)
- [135] D. P. Yu, J.-L. Bubendorff, J. F. Zhou, Y. Leprince-Wang, and M. Troyon, *Solid State Communications*, **124**, 417 (2002)

- [136] E. Nogales, P. Hidalgo, K. Lorenz, B. Méndez, J. Piqueras, and E. Alves, *Nanotechnology*, **22**, 285706 (2011)
- [137] U. Vetter, J. Zenneck, and H. Hofsäas, *App. Phys. Lett.*, **83**:2145 (2003)
- [138] S. Kitayama, H. Yoshitomi, S. Iwahoshi, J. Nakamura, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi, T. Ishihara and H. Izumi, *J. Appl. Phys.*, **110**:093108 (2011)
- [139] D. Maestre, A. Cremades, and J. Piqueras, *J. Appl. Phys.*, **95**, 6, 3027 (2004)
- [140] K. Shimura, and Y. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 2678-2684 (2012)
- [141] T. Ishihara, H. Nishiguchi, K. Fukamachi, and Y. Takita, *Physical Chemistry B*, **103**, 1 (1999)
- [142] N. Arai, Nobuo Saito, H. Nishiyama, K. Domen, H. Kobayashi, K. Sato, and Y. Inoue, *Catalysis Today*, **129**, 407-413 (2007)
- [143] Z. Gu, F. Liu, X. Li, J. Howe, J. Xu, Y. Zhao and Z. Pan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 354 (2010)
- [144] I. K. Jeong, H. L. Park, and S. I. Mho, *Solid State Commun.*, **105**, 179 (1998)
- [145] J. S. Kim, H. I. Kang, W. N. Kim, J. I. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, G. C. Kim, T. W. Kim, Y. H. Hwang, S. I. Mho, M.-C. Jung and M. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2029 (2003)
- [146] E. Nogales, J. A. Garcia, B. Mendez, and J. Piqueras, *J. Appl. Phys.*, **101**, 033517 (2007)
- [147] J. Y. Zheng, Y. Yan, X. Wang, Y. S. Zhao, J. Huang, and J. J. Yao, *Am. Chem. Soc.*, **134**, 2880 (2012)

- [148] A. J. Mieszawska, R. Jalilian, G. U. Sumanasekera, and F. P. Zamborini, *Small*, **3**, 722 (2007)
- [149] H. Kurt, I. H. Giden, and D. S. Citrin, *Opt. Express*, **19**, 26827 (2011)
- [150] Y. Xiao, C. Meng, X. Wu, and L. Tong, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 023109 (2011)
- [151] T. Voss, G. T. Svacha, S. Müller, C. Ronning, D. Konjhodzic, F. Marlow, and E. Mazur, *Nano Lett.*, **7**, 3675 (2007)
- [152] R.-M. Ma, X.-L. Wei, L. Dai, S.-F. Liu, T. Chen, S. Yue, Z. Li, Q. Chen, and G. G. Qin, *Nano Lett.*, **9**, 7 (2009)
- [153] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber, *Nature* (London) **421**, 241 (2003)
- [154] S. Rühle, L. K. van Vugt, H.-Y. Li, N. A. Keizer, L. Kuipers, and D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.*, **8**, 1 (2008)
- [155] A. V. Maslov and C. Z. Ning, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1237 (2003)
- [156] M. A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Muller, and C. Ronning, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 051101 (2008)

Complete summary



This summary is composed by five sections. The first section is a short introduction to the nanotechnology and the material studied in this thesis. Section 2 presents the different objectives of the thesis. Afterwards, in the third section, the experimental methods employed for fabrication and research are detailed. On the other hand, a short summary about the most relevant results are presented in the fourth section. Finally, the main conclusions are shown in section 5.

1. Introduction

Nowadays, nanotechnology is a hot topic with a high importance both for basic and applied research, as well as for the industrial sector. The last trends in fabrication of nanodevices point to novel architectures, which use nanomaterials as building blocks. Nanostructured materials are attracting attention due to their potential applications in many areas such as gas sensing, electronics and optoelectronics [1, 2]. Besides, in recent years, the properties derived from light confinement within semiconducting micro- and nanostructures [2] and their potential applications have attracted an unprecedented interest.

In this framework, transparent conductive oxide (TCO) nanostructures play a fundamental role and are considered excellent candidates to be incorporated into novel electronic and optoelectronic devices. Among TCOs, monoclinic β -Ga₂O₃ is one of the widest band gap semiconductor oxides (4.9 eV) with n-type conductivity related to the donor centres involving oxygen vacancies and/or impurities [3-6].

Doping of nanostructures is one of the key challenges in Nanotechnology due to the difficulty created by preferential diffusion of dopants towards the surface, as well as low solubility of nanostructures with respect to bulk material. Therefore, effective doping methods need to be developed and optimized for the specific materials. Previous works about doped β -Ga₂O₃ have shown a variation in its physical properties according to the introduction of different impurities [7, 8]. Therefore, a determined dopant will be used, depending on the physical property we wish to modify. For example, optical properties are controlled by introducing optically active ions, such as rare earths or Cr. On the other hand, ions with a different valence than the substituted ion of the host will be introduced to modify the electrical properties. For instance, Sn²⁺ ions will occupy the Ga³⁺ sites in β -Ga₂O₃.

Beside the changes in physical properties, other interesting point about doping is the morphological modification which could take place when the dopant is present as precursor material during the growth of the nanostructures. This influence is analysed in this Thesis, observing that it results in modifications of the size and shape of the nanostructures, formation of complex morphologies and even formation of heterostructured nanomaterials. In particular, growth of nanoscaled heterostructures is considered as the next step in the field of Nanoscience. In this PhD thesis, the growth and control of nanoscaled heterostructures is focused on Ga₂O₃/SnO.

Ga₂O₃ has also been alloyed with other TCOs, resulting in a ternary oxide material, in a similar way as indium tin oxide, which is used as a transparent electrode among other applications. Among those Ga₂O₃-based ternary oxide materials, we could find InGaO, MnGa₂O₄ or ZnGa₂O₄. In recent works, many authors have brought spinel ZnGa₂O₄ in focus because of having a band gap as high as 4.4 – 4.7 eV [9]. This ternary oxide also presents a good electrical conductivity, and a high thermal and chemical stability.

2. Objectives

The main challenge of the present PhD thesis is the study of the physical properties of elongated β -Ga₂O₃ nanostructures. To achieve this goal, the research line has been divided into different objectives: the fabrication methods and effective doping methods of nanostructures will be improved and developed; the physical characterization of such structures will be performed with diverse experimental tools.

A first objective of this PhD thesis has been to control the growth process of the Ga₂O₃ based nanostructures, analysing their morphology when modifying the fabrication and doping parameters.

Secondly, the physical properties of β -Ga₂O₃ nanostructures have been tailored by doping them with suitable elements. Concretely, two doping methods have been used: diffusion and ionic implantation.

Our third objective was the characterization of the physical properties of the obtained nanostructures by using different tools and techniques, including scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, electron diffraction, energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photocurrent (PC), cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL).

Finally, the last objective has been to bring the results in focus to the possible applications.

3. Experimental methods

The synthesis method of undoped β -Ga₂O₃ nanostructures is based on the vapour-solid growth mechanism, using gallium oxide powders or metallic gallium as source materials, without the presence of external catalyst agents. The source materials are placed into a horizontal tubular, or calcination furnace. Different morphologies and arrangements of

nanostructures were synthesized after suitable thermal treatment. Two different methods were employed in order to obtain doped β -Ga₂O₃ nanostructures: diffusion and ion implantation. The first method can be applied either during the growth or on undoped nanostructures previously grown; the second one is posterior to the growth of the nanostructures. For the diffusion, oxide powders of the element used as dopant in the nanostructures are added as source material.

Characterization of the micro- and nanostructures has been carried out utilizing diverse techniques. In particular, morphological and structural properties have been analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively), electron backscattering diffraction (EBSD), selected area electron diffraction (SAED), and Raman spectroscopy in a confocal microscope. Compositional analysis has been carried out with the aim of X-ray microanalysis (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), while the electrical properties were assessed by standard current-voltage plots, photocurrent (PD) and field emission (FE). Finally, luminescence properties were analyzed by cathodoluminescence (CL) in a SEM or micro-photoluminescence (μ -PL) in a confocal microscope. Besides, the latter allowed analysis of the waveguiding and resonant cavity behavior of the doped nanowires.

Although the main research of this PhD thesis has been developed into the Physics of Electronic Nanomaterials research group of the Complutense University of Madrid, part of this PhD thesis has been realized in external installations. Concretely, XPS measurements were realized in the ESCA microscopy line of the Elettra Synchrotron of Trieste, in Italy. Also, thanks to a short stay scholarship of the Ministry of Economic Business of the Government of Spain, I-V and photocurrent (PC) measurements were realized in the Physics of Defect in Semiconductors Laboratory (PHoDS) of the Dipartimento di Fisica e Astronomia (DiFA) of the University of Bologna, also in Italy.

In addition, this thesis show some measurements realized in collaboration with other research group. Concretely, a part of the TEM studies was realized by the group lead by J. M. Gonzalez-Calbet of the Department of Organic Chemistry I of the Faculty of Chemical Sciences of the Complutense University of Madrid, while low temperature PL measurements were realized by J. A. García in the Departament of Applied Physics II of the University of the Basque Country.

4. Results

- Morphology

Undoped β -Ga₂O₃ nanostructures

Undoped β -Ga₂O₃ nanowires and nanoribbons have been grown by the vapour-solid (VS) mechanism. Undoped β -Ga₂O₃ nanostructures, mainly nanowires and nanoribbons, were obtained when metallic gallium was used as source material and a Ga₂O₃ pellet as substrate. On the other hand, when a Ga₂O₃ pellet was used as source material, the morphology of the grown structures was different. Concretely, under specific growth conditions, undoped β -Ga₂O₃ microcrystals were obtained with ordered undoped β -Ga₂O₃ nanowires grown on their surface.

EDX, XRD and XPS measurements showed a homogeneous gallium oxide composition with no other elements present. Meanwhile, HRTEM and Raman analysis confirmed the monoclinic structure and the high crystalline quality of β -Ga₂O₃ nanostructures.

Ionic implantation of undoped β -Ga₂O₃ nanowires

Eu³⁺ and Gd³⁺ implantation in previously grown β -Ga₂O₃ nanowires has been achieved. As-implanted nanowires were observed with HRTEM images, showing that the high-influence implantation with either of the two rare earth ions induces a partial amorphization of the nanowires.

Rapid thermal annealing (RTA) treatments with temperatures ranging from 500 to 1100 °C after the ion implantation were carried out. Crystalline structure recovery was monitored with HRTEM images and Raman spectroscopy. A partial recrystallization of the nanowires above 500 °C was observed. For temperatures above 900 °C, a nearly complete recovery of the crystalline quality was obtained.

In doped β -Ga₂O₃ nanoribbons, nanosprings and nanosheets

Indium incorporation into β -Ga₂O₃ host produces novel morphologies, such as springs and belts with jagged edges. Presence of twins was revealed in the HRTEM images. EDX and XPS measurements show segregation of indium at the edges of planar structures. From those results, a layer by layer model was assumed as growth mechanism.

Sn doped and Sn, Cr codoped β -Ga₂O₃ branched nanowires

The presence of Sn during the growth of Ga₂O₃ nanostructures has been shown to influence the morphology of the resulting structures, including branched wires, whips, or needles. Furthermore, EDX and XPS measurements show that these structures, indeed, are formed by Sn doped Ga₂O₃. Cr, Sn codoping has also been achieved. In this case, thermal diffusion of Cr was achieved on the previously grown Sn doped nanostructures during a second annealing treatment.

HRTEM analysis of the branched, co-doped nanostructures shows that epitaxial growth occurs in some cases. In other cases, formation of extended defects such as twins has been observed in the interface region between the central rod and the branch by TEM.

Doping influence on the energy levels of Ga and O within the structures has been studied by XPS. Micro-Raman spectroscopy was used to assess the influence of Sn doping, and Sn–Cr codoping, on the vibrational properties of single nanowires.

Zn doped β -Ga₂O₃ microrods

Zinc-doped gallium oxide microrods have been synthesized by thermal methods using metallic Ga and ZnO powders as precursor materials. The presence of Zn produces a reduction of the synthesis temperature, and provides a novel morphology. Structural and vibrational characterizations have been performed by TEM and Raman spectroscopy, showing a high crystalline quality.

- Complex morphology

Heterostructures

Using tin oxide and metallic Ga as precursor materials, Ga₂O₃/SnO₂ branched and coaxial heterostructures have been synthesized by a single step thermal method. Raman spectroscopy, EDX and EBSD analysis allowed identification of the compounds that make up the branched heterostructures. Furthermore, EDX measurements performed at different acceleration voltages played a key role to identify the coaxial heterostructures components. By combining these results with Montecarlo simulations with the CASINO [10] software, the thickness of the SnO₂ heterostructures shell could be estimated.

Hierarchical ZnGa₂O₄ and Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ microstructures

Hierarchical ZnGa₂O₄ and Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ microstructures have been fabricated using a mixture of gallium oxide and zinc oxide, and a mixture of gallium oxide, zinc oxide and manganese carbonate powders, respectively. Comparison of both materials shows that the Mn presence favours the growth of hierarchical structures, formed by a microcrystalline central trunk with branches in whose surfaces grow well oriented nanowires with a high crystalline quality. The origin of these structures has been analysed and discussed using a combination of HRTEM, EDX and Raman spectroscopy. In particular, Raman spectroscopy showed the broadening and

the shift of the Raman peaks as a function of Mn content in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ alloy.

- IV and photocurrent behaviour

I-V characterization of single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires

A comparison between the electrical behaviour of undoped and Sn doped single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires has been carried out, showing a clear influence of the Sn presence. Single undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires present an ohmic conductivity, while a space-charge-limited current is observed in single Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires. Ohmic conductivity is obtained by Cr codoping of Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires.

In addition, I-V characterization of single $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ microstructures has been performed. An ohmic response is obtained for this material, showing a higher conductivity value than that obtained for undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Field-emission of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires

Characterization of the field emission behaviour of gallium oxide nanowires has been realized inside the vacuum chamber of a SEM. The enhancement of the field emission behaviour of gallium oxide structures when ordered, undoped nanowires are present on the surface of undoped microcrystals has been shown. Besides, turn-on and threshold electric fields, as well as enhancement factors, have been determined for Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires. In particular, for the determination of the enhancement factors, XPS measurements were performed in order to calculate the work function of Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires. The results show an improved field emission behaviour of Sn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires, as compared with undoped nanowires, with a lower turn-on and threshold electric fields (below 0.5 and 1.0 V/ μm , respectively).

Photocurrent and responsivity of β -Ga₂O₃ nanostructures

Photocurrent and electric response to light excitation (or responsivity) has been studied for single undoped and Sn doped β -Ga₂O₃ nanowires. Maximum responsivity in the energy range of 4.8 – 5.4 eV and a strong dependence on the pulse frequency of the excitation light has been obtained for single undoped β -Ga₂O₃ nanowires. On the other hand, Sn doped β -Ga₂O₃ nanowires present a higher responsivity at lower bias voltage in comparison with undoped ones.

Photocurrent measurements have also been carried out in Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ microstructures, obtaining the characteristic intraionic Mn²⁺ transitions.

- Luminescence and optical confinement

Luminescence of doped β -Ga₂O₃ nanostructures

Doping of β -Ga₂O₃ nanostructures has been carried out in order to tailor their luminescence properties.

The luminescence of ion implanted nanowires have been analysed by CL in the case of Eu-implanted nanowires and PL in the case of Gd-implanted ones. Strong luminescence is obtained in both cases after thermal annealing. CL analysis shows the broadening of the Eu³⁺ lines due to the lattice disorder induced by the implantation damage. Furthermore, it correlates well with the recrystallization level reached as a function of annealing temperature, as assessed by Raman and TEM. On the other hand, PL analysis of Gd³⁺ lines showed that they are less sensitive to lattice disorder.

CL analysis of the In doped gallium oxide nanowires shows a blue, defect-related luminescence band beside the well-known UV band due to gallium oxide intrinsic defects. The blue band is found to increase when increasing the In content, showing that is due to the presence of this dopant.

Sn doped gallium oxide nanowires show a broad emission band in CL, covering the whole visible range. When codoping with Cr, the high quantum efficiency of Cr ions' emission led to the quenching of that broad band: only the red, strong band due to intraionic transitions of Cr^{3+} in this host are observed.

A broad luminescence band has been observed for Zn doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microrods. The presence of Zn into $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ host produces the addition of new bands in the 2.4 – 2.9 eV energy range.

Luminescence of hetero- and hierarchical structures

CL images and local spectra with high spatial resolution have been performed to characterize branched and coaxial $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ heterostructures. CL images have allowed discerning and identifying the luminescence of the compounds that form the heterostructures.

On other hand, CL analysis shows that ZnGa_2O_4 microstructures emit a defect-related UV-blue band and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ microstructures present an efficient green band related to the Mn^{2+} content in the quaternary alloy. Cr doping of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ microstructures has added the characteristic red emission related to Cr^{3+} . Selection of the dominant luminescence band can be achieved by modifying the excitation density of the electron beam.

Waveguiding and resonant optical cavity behaviour of single $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires

Branched, (Sn, Cr) codoped nanostructures have been studied with $\mu\text{-PL}$ imaging and spectroscopy, observing a waveguiding behaviour along the trunk and branches of these structures. This behaviour has been observed both in the ultraviolet and the visible ranges.

As well as the waveguiding behaviour, Fabry-Perot resonant modes in the optical range 650 - 790 nm have been detected from single and coupled Cr doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ microwires at room temperature. The confinement of the emitted photons has led to the resonant modes detection at both ends of the

wires. The separation wavelength between maxima follows the Fabry-Perot dependence on the wire length and the group refractive index for the β -Ga₂O₃ microwires is obtained.

5. Conclusions

Micro- and nanostructures fabricated with undoped β -Ga₂O₃ have been grown by a catalyst-free evaporation method based on the vapour-solid (VS) mechanism.

The doping of β -Ga₂O₃-based nanostructures has successfully been carried out by diffusion and ion implantation. The diffusion of dopant material during the growth process has produced the formation of novel and complex morphologies, such as branched nanowires or heterostructures. Besides, hierarchical structures based on ZnGa₂O₄ have been fabricated.

A clear influence of doping on the physical properties of the β -Ga₂O₃ nanowires has been observed. Concerning the electrical properties, ohmic behaviour is observed for the undoped nanowires. However, the electrical properties are modified by introducing Sn ions. In particular, space-charge-limited current (SCLC) behaviour is observed in this case. The ohmic behaviour is recovered by introducing Cr ions as co-dopant. The electrical photoresponse has also been shown to be influenced by the doping. Particularly, a wide range of photodetection was obtained, which can be controlled by tuning the chopper frequency of the excitation light and/or by doping the nanowires.

Doped nanostructures showed luminescence emissions which were correlated to the dopants. Therefore, control of the luminescence of the nanostructures has been achieved in the ultraviolet-visible range. Waveguiding behaviour in these spectral ranges has been demonstrated for the doped nanostructures, either with the light emitted by the dopants or with external radiation. Furthermore, Fabry-Perot resonant cavity behaviour is shown for Cr doped structures..

References

- [1] N. Wang, Y. Cai and R. Q. Zhang, *Materials Science and Engineering R*, **60**, 1-51 (2008)
- [2] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes and A. Romano-Rodriguez, *Progress in Materials Science*, **55**, 563-627 (2010)
- [3] L. Binet, and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 1241 (1998)
- [4] M. Yamaga, E. G. Villora, K. Shimamura, N. Ichinose, and M. Honda, *Phys. Rev. B*, **68**, 155207 (2003)
- [5] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 142106 (2007)
- [6] E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, Y. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202120 (2008)
- [7] P. Feng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153107 (2006); T. Miyata *et al.* **87-89**, 1183 (2000)
- [8] Y. Kokubun *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **90**, 3 (2007)
- [9] Z. Gu, F. Liu, X. Li, J. Howe, J. Xu, Y. Zhao, and Z. Pan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 354 (2010)
- [10] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, *Scanning*, **29**, 92–101 (2007)

Lista de publicaciones y participaciones en congresos

A. Publicaciones (*Publications*)

1. **Synthesis and characterization of silicon-doped gallium oxide nanowires for optoelectronic UV applications**
J. Díaz, I. López, E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras
J. Nanopart. Res. (2011) **13**:1833–1839
2. **Confocal Raman and Luminescence Spectromicroscopy Studies of Nano-and Microscale Inorganic Materials**
E. Nogales, I. López, B. Mendez, A. Cremades, and J. Piqueras
LPI Contributions (2011) **1616**, 5
3. **Field emission propierties of gallium oxide micro- and nanostructures in the scanning electron microscope**
I. López, E. Nogales, P. Hidalgo, B. Méndez and Javier Piqueras.
Phys. Status Solidi (a) (2012) **209**, No. 1, 113–117
4. **Doped gallium oxide nanowires for photonics**
E. Nogales, I. López, B. Méndez, J. Piqueras, K. Lorenz, E. Alves, and J.A. García
Proc. of SPIE (2012) Vol. **8263** 82630B-1

5. **In Doped Gallium Oxide Micro- and Nanostructures: Morphology, Structure and Luminescence Properties**
I. López, A. Utrilla, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, A. Peche, J. Ramírez-Castellanos, J. González-Calbet.
J. Phys. Chem. C (2012) **116**, 3935–3943
6. **Resonant cavity modes in gallium oxide microwires**
I. López, E. Nogales, B. Méndez, and J. Piqueras
Applied Physics Letters (2012) **100**, 261910
7. **Influence of Sn and Cr Doping on Morphology and Luminescence of Thermally Grown Ga₂O₃ Nanowires**
I. López, E. Nogales, B. Méndez, and J. Piqueras
J. Phys. Chem. C (2013) **117**, 3036–3045
8. **Waveguiding and confinement of light in semiconductor oxide microstructures**
B. Méndez, T. Cebriano, I. López, E. Nogales and J. Piqueras
Proc. of SPIE (2013) Vol. **8626**, 86260T
9. **Study of the relationship between crystal structure and luminescence in rare-earth-implanted Ga₂O₃ nanowires during annealing treatment**
I. López, K. Lorenz, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, E. Alves and J. A. García
Journal of Material Science (2014) **49**:1279–1285
10. **Doping of Ga₂O₃ bulk crystals and NWs by ion implantation**
K. Lorenz, M. Peres, M. Felizardo, J. G. Correia, L.C. Alves, E. Alves, I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, M. B. Barbosa, J. P. Araújo, J. N. Gonçalves, J. Rodrigues, L. Rino, T. Monteiro, E. G. Villora, and K. Shimamura
Proc. of SPIE (2014) Vol. **8987** 89870M-1
11. **Hierarchical ZnGa₂O₄ and Cr doped Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ nanostructures for room temperature light-emitting devices**
I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, A. Castaldini and A. Cavallini
Materials Research Express **1** (2014) 025017

12. β -Ga₂O₃ nanowires for ultraviolet light selective frequency photodetector

I. López, A. Castaldini, A. Cavallini, E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras

Journal of Physics D: Applied Physics (accepted: 12th August 2014)

13. Crossed Ga₂O₃/SnO₂ multiwire architecture: a local structure study with nanometer resolution

G. Martínez-Criado, J. Segura-Ruiz, M.-H. Chu, R. Tucoulou, I. López, E. Nogales, B. Mendez, and J. Piqueras

Nano Letters (accepted: 3rd September 2014)

B. Congresos *(Meetings)*

1. Gallium Oxide Nanowires Arrays with Field Emission Properties

I. López, P. Hidalgo, E. Nogales, B. Mendez, and J. Piqueras

Poster – MRS Fall Meeting (2010) Boston (USA)

2. Integration of Gallium Oxide Nanowires in Electronic Devices for Gas Sensing and UV Photodetection

R. Jiménez-Díaz, I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, J. D. Prades, F. Hernández-Ramírez, and A. Romano-Rodríguez

Poster - Imaginenano2011 - Nanospain 2011Conference (2011) Bilbao (Spain)

3. Confocal Raman and luminescence spectromicroscopy studies of nano- and microscale inorganic materials.

E. Nogales, I. López, B. Méndez, A. Cremades, and J. Piqueras

Invited talk – CORALS 2011 (2011) Madrid (Spain)

4. Propiedades ópticas y de emisión de campo de nanoestructuras de óxido de galio

I. López, E. Nogales, P. Hidalgo, B. Méndez y J. Piqueras

- Oral - XXXIII Bienal de la Real Sociedad de Física de España (2011)
Santander (Spain)
5. **Microscopy of Indium doped Gallium Oxide Micro- and nanostructures**
I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, A. Peche-Herrero, J. Ramírez-Castellanos and J. M. González-Calbet
Oral - MCM 2011 - 10th Multinational Congress on Microscopy (2011)
Urbino (Italy)
6. **Optical and field emission properties of tin doped gallium oxide nanowires**
I. López, E. Nogales, B. Méndez, and J. Piqueras
Oral - E-MRS 2011 Fall Meeting (2011) Strasbourg (France)
7. **Rare earth implanted β -Ga₂O₃ nanowires for optoelectronic applications**
I. López, E. Nogales, B. Mendez, J. Piquera, K. Lorenz and E. Alves
Oral - E-MRS 2011 Fall Meeting (2011) Strasbourg (France)
8. **Doped gallium oxide nanowires for photonics**
E. Nogales, I. López, B. Méndez, J. Piqueras, K. Lorenz, E. Alves and J.A. García
Oral – SPIE - Photonics West (2012) San Francisco (USA)
9. **Doped semiconductor oxide nanowires. Thermal synthesis, structural and optical properties**
J. Piqueras, J. Bartolomé, A. Cremades, P. Fernández, P. Hidalgo, I. López, D. Maestre, B. Méndez, E. Nogales and Y. Ortega
Invited talk - 11th Conference on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS11) (2011) Annaba (Algerie)
10. **Study of doped semiconducting oxide nanowires by SEM based techniques**
J. Piqueras, J. Bartolomé, A. Cremades, P. Fernández, P. Hidalgo, I. López, D. Maestre, B. Méndez, E. Nogales and Y. Ortega
Invited talk - Conferencia Internacional "Nuevos Materiales en la Era de la Convergencia" (2012) La Habana (Cuba)
11. **Waveguiding and light confinement in gallium oxide nanowires**
I. López, E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras

Poster - EMRS - Sping Meeting (2012) Strasbourg (France)

12. Influence of doping on morphology and luminescence properties of Ga₂O₃ nanowires

I. López, E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras

Oral - MRS 2012 Fall Meeting (2012) Boston (USA)

13. Waveguiding and confinement of light in semiconductor oxide nanostructures

B. Méndez, T. Cebriano, I. López, E. Nogales and J. Piqueras

Oral – SPIE (2013) San Francisco (USA)

14. Growth and characterization of ZnGa₂O₄ and Zn doped Ga₂O₃ nanostructures

I. López, E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras

Oral - E-MRS - 2013 Spring Meeting (2013) Strasbourg (France)

15. Microstructure and luminescence of Sn-Cr doped β-Ga₂O₃ nanowires

J. Ramírez-Castellanos, A. Peche, I. López, E. Nogales, B. Mendez, J. Piqueras and J. Gonzalez-Calbet

Poster – MFS (2013) Tarragona (Spain)

16. Epitaxial growth of luminescence Sn-Cr doped beta-Ga₂O₃ nanowires

J. Ramírez-Castellanos, A. Peche, I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras and J. M. González-Calbet

Poster - MRS 2014 Spring Meeting (2014) San Francisco (USA)

17. Doping of Ga₂O₃ bulk crystals and NWs by ion implantation

K. Lorenz, M. Peres, M. Felizardo, J. G. Correia, L.C. Alves, E. Alvesa, I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, M. B. Barbosa, J. P. Araújo, J. N. Gonçalves, J. Rodrigues, L. Rino, T. Monteiro, E. G. Villora and K. Shimamura

Poster - SPIE (2014) San Francisco (USA)